

TARTU ÜLIKOOL  
Loodus- ja Tehnoloogiateaduskond  
Keemia Instituut  
Füüsika Instituut

TRIINU TAABER

## Rapsiõli oksüdatsioonikindlus ja triboloogilised omadused

Magistritöö materjaliteaduse erialal

Juhendajad: Kaija Põhako-Esko

Dr. Uno Mäeorg

Dr. Kristjan Saal

Tartu 2012

# Sisukord

1. Sissejuhatus .....	5
2. Kirjanduse ülevaade.....	6
2.1 Bioõli.....	6
2.1.1 Bioõli tüübid .....	6
2.1.2 Taimeõlid.....	7
2.1.3 Rapsiõli.....	8
2.2 Bioõli probleemid .....	9
2.2.1 Oksüdatsioon .....	9
2.2.2 Analüüs.....	10
2.2.3 Antioksidandid .....	11
2.2.4 Rafineerimine.....	13
2.3 Määrimine .....	14
2.3.1 Triboloogia .....	14
2.3.2 Määrimise liigid .....	15
2.3.3 Määrimine.....	16
2.3.4 Õlide lisandid.....	16
2.4 Hõõrdejõud.....	17
2.5 Kulumine .....	18
3. Eksperimentaalne osa .....	20
3.1 Kasutatud ained .....	20
3.1.2 Antioksidantide struktuurvalemid .....	21
3.2 Peroksiidiarvu määramine.....	22
3.3 Triboloogiliste omaduste määramine.....	24
4. Katsetulemuste analüüs.....	25
4.1 Peroksiidiarv.....	25

4.2 Viskoossus.....	29
4.3 Triboloogilised omadused .....	30
5. Kokkuvõte.....	35
6. Summary .....	36
7. Tänuavaldused.....	37
Kasutatud kirjandus: .....	38
LISAD.....	40
Lisa 1.....	40
Lisa 2.....	43
Lisa 3 .....	44

## Töös kasutatud lühendid:

AOCS	Ameerika õli keemikute ühing (American Oil Chemists Society)
BHA	butüülhüdoksüanisool (butylated hydroxyanisole)
BHT	butüülhüdoksütolueen (butylated hydroxytoluene)
TBHQ	tertbutüülhüdokinoon (tert-butylhydroquinone)
AOA	pentaerütritool tetrakis 3-(3,5-ditert- butüül-4-hüdoksüfenool) propionaat (pentaerythritol tetrakis(3-(3,5-di-tert- butyl-4-hydroxyphenyl)propionate)
HQ	hüdokinoon (hydroquinone)
VE	tokoferool (tocopherol)
VC	askorbiinhape (ascorbic acid)
PAO	polüalfaolefin (polyalphaolefin)
SH	sidrunhape (citric acid)

# 1. Sissejuhatus

Inimeste rohelisem mõtteviis ja rangemad regulatsioonid saastamise kohta suurendavad vajadust taastuvate ja biolagunevate lubrikantide järele. Taimeõlised on uuritud kui potentsiaalseid kandidaate lubrikantideks, nende biolagunemise, tooraine taastumise ja heade määrimise omaduste tõttu. Samas on taimeõlidel madal oksüdatsioonikindlus, oksüdeerumine muudab õlid viskoosseks ja kasutuskõlbmatuks [1].

Taimeõlid koosnevad enamasti triglütseriididest, mis omakorda koosnevad rasvhapete segudest. Rasvhappeid on erineva ahela pikkuse ja küllastumatusena. Rasvhapete küllastumatus muudabki taimeõlid oksüdatsiooni suhtes tundlikuks. Probleemist ülesaamiseks kasutatakse erinevaid antioksidante, mis pärsvad oksüdatsiooni. Antioksidante on erineva toimemehhanismiga: reaktsiooniahelat lõhkuvad ja peroksiidi lagundavad. Kuna enamasti kasutatakse lubrikante kahe metallpinna vahel, siis on oluline kasutada ka metallidega kompleksühendeid moodustavaid aineid.

Lubrikante kasutatakse rakendustes, kus on oluline vähendada hõõrdumist kahe pinna vahel ja materjali kulumist. Õlid vähendavad kahe pinna omavahelist kokkupuudet, moodustades pinnale kaitsva kihi. Võrreldes hetkel kasutusel olevate õlidega, on taimeõlide korral näidatud paremaid triboloogilisi omadusi, mis muudab antud teema veelgi aktuaalsemaks [1].

Käesoleva töö eesmärgiks oli:

- uurida rapsiõli sobivust lubrikandiks;
- analüüsida erinevate antioksidantide mõju rapsiõli oksüdatsioonile;
- uurida erinevate antioksidantide kombinatsioonide efektiivsust;
- määrata õlide triboloogilised omadused.

## 2. Kirjanduse ülevaade

### 2.1 Bioõli

Inimeste rohelisem mõtteviis ja valitsuse karmimad regulatsioonid on suurendanud vajadust välja töötada biomaterjale. Muuhulgas arendatakse taastuvaid, biolagunevaid ja loodussõbralikke bioõlisid. Mõistet *bioõli* rakendatakse kõikidele õlidele, mis on kiiresti biolagunevad ja mittetoksilised nii inimestele kui ka teistele elusorganismidele. Biolagunemine on protsess, kus orgaanilised ained lagundatakse elusorganismide ensüümide poolt [1].

#### 2.1.1 Bioõli tüübid

- Polüküllastumata või kõrge oleiinhape sisaldusega taimeõlid

Need õlid on enamasti triglütseriidid, millel on kehv oksüdatsioonikindlus võrreldes mineraalõlidega, kuid mida annab parandada õigete antioksüdantidega. Taimetõeliste baasil valmistatud lubrikandid sobivad ideaalselt sellistele rakendustele, kus kasutatakse õli läbivoolamist ja kus on oluline vähene toksilisus (näiteks saeketiõlid).

- Polüalfaolefiinid

Biolagunevad polüalfaolefiinid on madalmolekulaarsed dimeerid kuni tetrameerid. Ühendite madal polaarsus tekitab probleeme lisandite lisamisega, aga samas annab suurepärase hüdrolüütilise stabiilsuse. Oksüdatsioonikindlus antioksüdante sisaldaval polüalfaolefiinil on kaksiksidemete puudumise tõttu sarnane petrooleum-põhiste õlidega. Polüalfaolefiinid leiavad laialdaselt kasutust mootorites tänu võimele kindlustada madalaid töötemperatuure ning vähendada kulumist madala hõõrdeteguri tõttu.

- Polüalküleenglükool

Polüalküleenglükool on etüleenoksiidi ja propüleenoksiidi või nende segu polümerisatsiooni saadus. Orgaaniliste lisandite lahustuvus ning petrooleum-põhiste õlide segatavus polüalküleenglükoolis on problemaatiline. Polüalküleenglükooli kasutatakse rakendustes, kus on oluline tulekindlus.

- Diestrid

Diesterid koosnevad dikarboksüülhapest, mis on esterdatud alkoholidega. Diestrid on väga head biolagunevad lubrikandid kompressoritele ja turbiinidele oma madala töötemperatuuri tõttu. Samas võivad nad lahustada teatud värve ja lakke oma erakordse lahustuvuse tõttu.

- Polüoolester

Polüoolestrid koosnevad polüalkoholide rasvhapete estritest. Küllastunud rasvhapete korral on ühenditele iseloomulik kõrge oksüdatsioonikindlus, hüdrolüütiline stabiilsus ja biolagunemine, aga ka kõrge viskoossus. Polüoolestri keemilist koostist saab muuta vastavalt vajadustele [2].

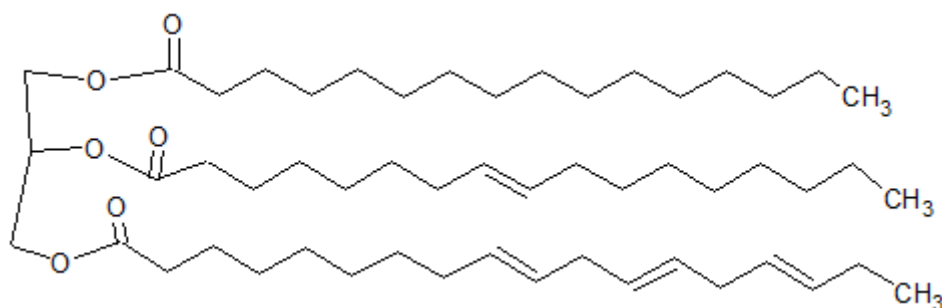
### **2.1.2 Taimeõlid**

Taimeõlid kui lubrikandid on ökoloogilisest vaatepunktist enam eelistatud kui petrooleumi-põhised lubrikandid, mis on toksilised ja mittebiolagunevad. Samuti on eeliseks taimeõlide madal lenduvus triglütseriidi kõrge molekulmassi tõttu ning nende suurepärased temperatuuri-viskoossuse omadused. Taimeõlides leiduvad polaarsed estrirühmad on võimelised seostuma metallpindadele tagades head määrisomadused [3]. Samuti on vaadeldud häid korrosioonivastaseid omadusi taimeõli suure affiinsuse tõttu metallpindadega. Kõrgem leekpunkt üle 250 °C klassifitseerib taimeõlid mittesüttivateks vedelikeks. Kuigi taimeõlide kasutamine määrimisel on osaliselt limiteeritud nende madala oksüdatsioonikindluse tõttu, on seda siiski võimalik parandada taimeõli keemilise modifitseerimisega või erinevate lisanditega [1]. Lubrikantidena on kasutatavad erinevad taimeõlid, nagu rapsiõli, päevalilleõli, sojaõli, palmiõli, maisiõli jne. Rapsiõli ja kõrge oleiinhape sisaldusega päevalilleõli on kirjanduses mainitud kui parimad kandidaadid asendamaks petrooleum-põhiseid õlisid [4].

### 2.1.3 Rapsiõli

Rapsi kasvatatakse peamiselt õli saamiseks, mida pressitakse seemnetest ja mis leiab kasutust nii toiduainena, kui ka tööstuslikes rakendustes. Õli tootmisjääk (tahke rapsikook) on kasutusel kõrge proteiinisaldusega loomasööduna.

Rapsiõli koosneb peamiselt rasvhapetest, mille ahela pikkus on pikem kui  $C_{18}$ . Tavaliselt on umbes 95-99% rasvhapetest triglütseriidina (joonis 1), mis reguleerivad õli füüsikalisi ja keemilisi omadusi. Rapsiõli koostis on näidatud tabelis 1. Tokoferoolid ehk vitamiin E on looduslikud antioksüdandid, mis kaitsevad polüküllastumata rasvhappeid oksüdatsiooni eest [5].



Joonis 1. Triglütseriidi struktuur.

Tabel 1. Rapsiõli ja selles sisalduvate triglütseriidide koostis [5].

Triglütseriidid (%)	92-99
Fosfolipiidid (%)	kuni 0.1
Vabad rasvhapped (%)	0.5-1.8
Tokoferoolid (ppm)	700-1000
Taime steroolid (ppm)	6900
Klorofüll (ppm)	5-35
Väävel (ppm)	5-25
Küllastunud rasvhapped (%)	7
Oleinhape (18:1) (%)	15
Linoolhape (18:2) (%)	14
Linoleenhape (18:3) (%)	9
Eruukhape (22:1) (%)	45



Rapsiõli füüsikalised omadused on näidatud tabelis 2. Rapsiõli, nagu tüüpilised õlid, lahustub enamikes mittepolaarsetes orgaanilistes lahustites, aga ei lahustu vees. Triboloogiliste rakenduste jaoks on oluline õli külmtest, mis näitab võimet voolata madalatel temperatuuridel. Õli hoiti 15 tundi 4°C juures, seejärel hinnati õli voolavust. Külmtaluvuse suurendamiseks lisatakse erinevaid lisandeid, näiteks vinüülatsetaadi kopolümeerid ja polümetakrülaadid [6].

*Tabel 2. Rapsiõli füüsikalised omadused [5].*

Suhteline tihedus g/cm <sup>-3</sup>	0.914-0.917
Viskoossus mm <sup>2</sup> /s	78.2
Leekpunkt °C	275-290
Külmtest 15h 4°C	läbis

## 2.2 Bioõli probleemid

### 2.2.1 Oksüdatsioon

Bioõlid kui lubrikandid oleksid, suurepäraseks asendajad petrooleum-põhistele õliledele, kuid enamasti on probleemiks nende vähenenud oksüdatsioonikindlus. Oksüdatsiooni soodustavad tegurid on temperatuur, ultraviolettkiirgus, rõhk ja hapniku juurdepääs. Oksüdeerumise tõttu suureneb õli viskoossus ja võib tekkida sade, mis omakorda mõjutavad õli määrimisomadusi.

Taimeõlide oksüdatsioonikindlus on määratud eelkõige triglütseriidi küllastumata kaksiksidemete hulgaga. Küllastumata süsinik-süsinik sidemed funktsioneerivad kui reaktsiooni aktiivtsentrid. Suur hulk triglütseriidi-põhiseid taimeõlisisid koosnevad küllastumata rasvhapetest ja on seetõttu oksüdatsiooni vastu tundlikumad. Mida suurem on kaksiksidemete arv, seda tundlikum on õli oksüdatsiooni suhtes.

Taimeõli oksüdatsioon on initsieeritud vaba radikaali tekkest, mis moodustub vesinikuaatomi eemaldumisel kaksiksideme kõrval olevast metüleenrühmast (initsieerimine). Vaba radikaal reageerib kiiresti hapnikuga, et moodustada peroksü-radikaal, mis võib rünnata järgmist molekuli, et eemaldada vesinikuaatom moodustamaks hüdroperoksiidi. Tekib uus vaba radikaal, mis initsieerib oksüdatsiooni protsessi (propageerimine). Peroksü-radikaali poolt eemaldatud vesikuaatom moodustamaks hüdroperoksiidi on oksüdatsiooni kiirust limiteeriv etapp. Hüdroperoksiidid võivad laguneda, et moodustada rohkem vabu radikaale, see jagunemine aga suurendab radikaalide levikut, mis saavad minna tagasi ja moodustada rohkem hüdroperoksiidi molekule. Alates mingist hetkest pole enam hüdroperoksiidide kogum stabiilne ja laguneb hulgaliselt lenduvateks ja mitte-lenduvateks sekundaarseteks oksüdatsiooni produktideks (jagunemine) [7]. Mitmeetapiline protsess on kokkuvõtvalt esitatud joonisel 2.

Initsieerimine:  $RH \rightarrow R \cdot + H \cdot$

Propageerimine:  $R \cdot + O_2 \rightarrow ROO \cdot$

$ROO \cdot + RH \rightarrow ROOH + R \cdot$

Jagunemine:  $ROOH \rightarrow RO \cdot + \cdot OH$

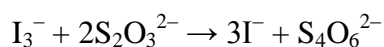
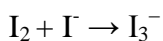
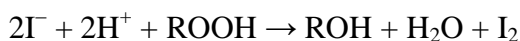
$RO \cdot + RH + O_2 \rightarrow ROH + ROO \cdot$

$\cdot OH + RH + O_2 \rightarrow H_2O + ROO \cdot$

*Joonis 2. Taimeõli oksüdeerumine.*

### 2.2.2 Analüüs

Peroksiidiarvu kasutatakse, et määrata peroksiidide taset süsteemis vastavalt AOCS ametlikule meetodile Cd 8-53 [8]. See on jodomeetrilisel tiitrimisel põhinev keemiline meetod. Õli proov lahustatakse solventides, kuhu lisatakse kaaliumjodiidi lahus. Hüdroperoksiidid/peroksiidid oksüdeerivad jodiidiooni joodiks ning tekib trijodiidkompleks, mida tiitritakse naatriumtiosulfaadiga [7].



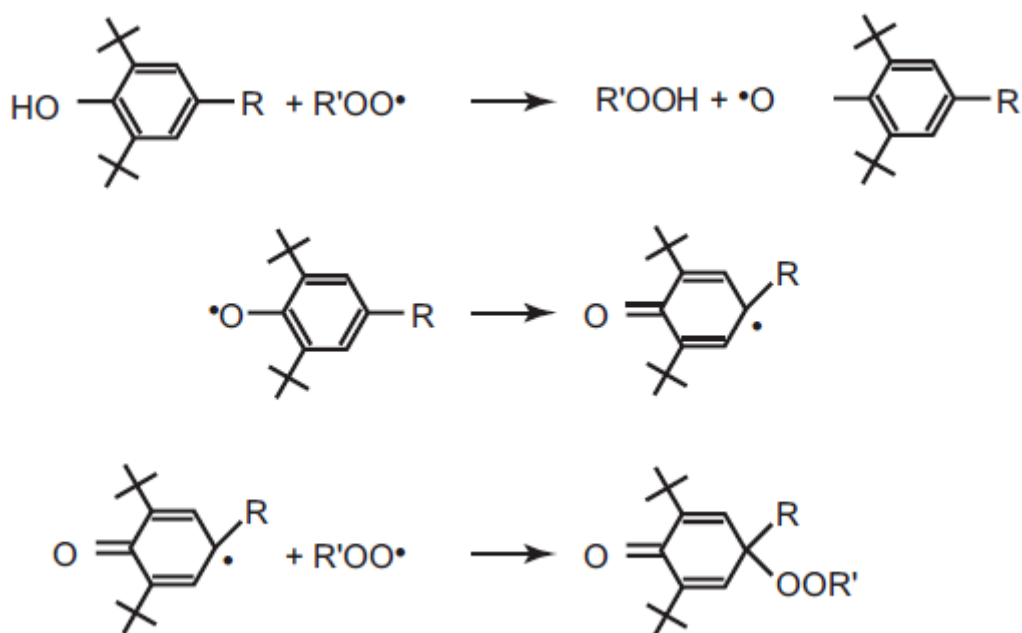
Peroksiidiarv väljendatakse aktiivse hapniku sisaldusena mmol/kg valemiga:

$$\text{PV}[\text{mmol/kg}] = \frac{C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} [\text{mmol/cm}^3] \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} [\text{cm}^3]}{2 \cdot m_{\text{proov}} [\text{kg}]}$$

Meetodi eelisteks on lihtsus ja odavus, kuid puudustena saab välja tuua, et see meetod on aeganõudev ja tiitrimise lõpp-punkti on raske määrata [9].

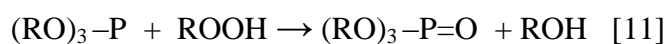
### 2.2.3 Antioksidandid

Antioksüdante kasutatakse, et parandada taimeõlide oksüdatsioonikindlust. Antioksüdante saab jagada kahte suuremasse gruppi: oksüdatsiooni reaktsiooniahelat katkestavad radikaali püüdjad ja peroksiidi lagundajad. Reaktsiooniahelat katkestavad antioksüdandid moodustavad radikaalidega stabiilse ühendi, et vältida oksüdatsioonireaktsiooni propageerimist, mis on ka kõige efektiivsem meetod oksüdatsiooni vastu. Enamasti on nad fenoolid, mille hüdroksüülrühm annab vesiniku peroksüradikaalile, et moodustada hüdroperoksiidi (joonis 3). Teoreetiliselt peaks ühe hüdroksüülrühmaga antioksüdant suutma deaktiveerida kaks peroksü radikaali ning oksüdatsioonikindlus peaks suurenema hüdroksüülrühmade arvuga [10]. Tuntumad reaktsiooniahelat katkestavad antioksüdandid on butüülhüdroksüanisool (BHA), butüülhüdroksütolueen (BHT) ja tertbutüülhüdrokinoon (TBHQ) [7].



Joonis 3. Reaktsiooniahelat lõhkuva antioksidandi toimemehhanism. [10]

Peroksiidi lagundajad on teine suur grupp antioksidante, mille eesmärk on reageerida hüdroperoksiididega ja neid lagundada. Kuna hüdroperoksiidid võivad lagunedes moodustada vabu radikaale, mis propageerivad oksüdatsiooni, siis peroksiidi lagundajad moodustavad nendega stabiilsed ühendid, saavutades limiteeriva oksüdatsiooni. Järgnevalt on kujutatud fosfororgaanilise ühendi toimemehhanismi.



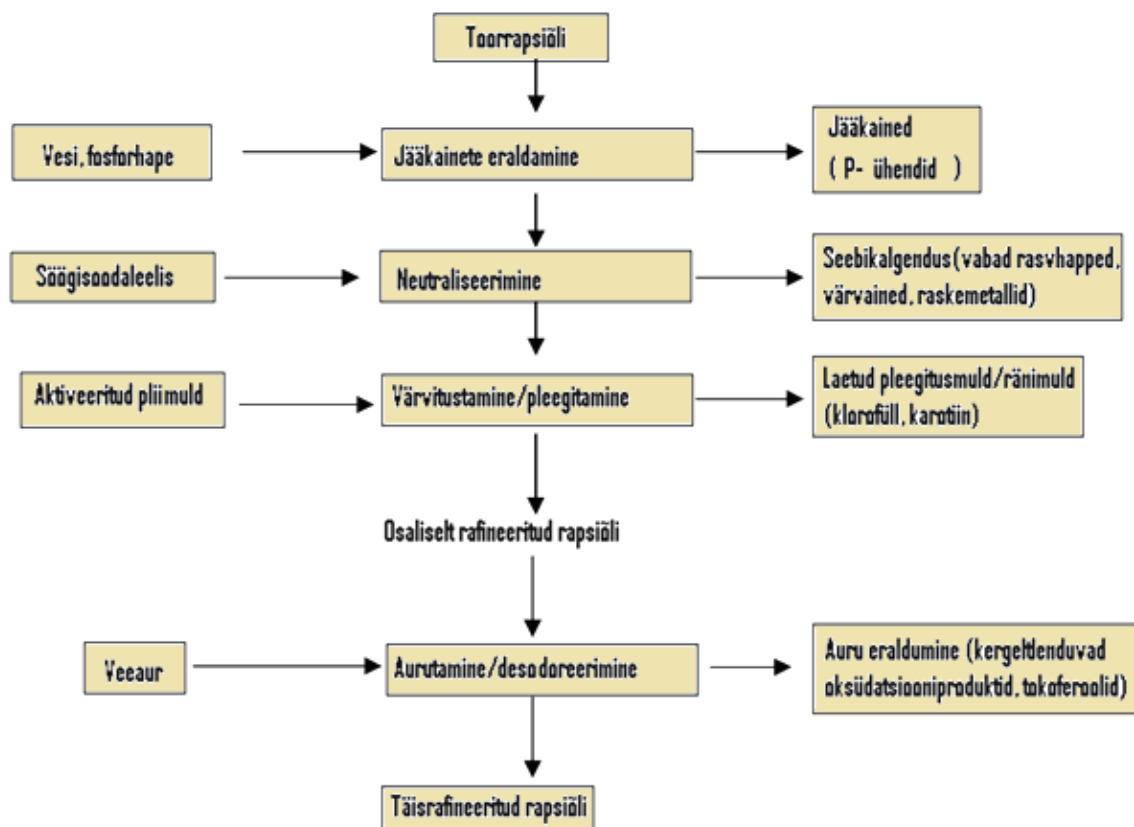
Tuntumad peroksiidi lagundajatest antioksidandid on askorbiinhape, glutatioon ja fosfororgaanilised ühendid [11].

Lisaks eelnimetatud reaktsiooniahelat katkestavatele ja peroksiide lagundavatele antioksidantidele kasutatakse õlide oksüdatsioonikindluse tõstmiseks lisandeid, mis moodustavad metallidega kompleksühendeid. Metallidega kompleksühendeid moodustavad kemikaalid ei ole otseselt antioksidandid, aga aitavad vältida oksüdatsiooni. Tuntumaks näiteks on sidrunhape, mis seob hüdroperoksiidide lagundamist katalüüsivaid metalliioone [7].

Kirjanduses on kasutatud erinevaid antioksidante ja ka antioksidantide kombinatsioone, mis võivad olla efektiivsemad kui üksiku antioksidandi kasutamine [7, 12]. Ruger [13] analüüsis antioksidantide mõju taimeõlile, mõõtes kuumutades viskoossuse muutust ajas. Parimateks antioksidantideks osutusid TBHQ, HQ ja BHT, ühtlasi selgus, et väikse koguse sidrunhappe lisamisel TBHQ-le muutub tema oksüdatsioonikindlus veelgi paremaks. Zhixin [14] näitas erinevate antioksidantide koosmõju, kus tokoferooli ja askorbiinhappe kasutamisel muutus taimeõli veelgi oksüdatsioonikindlamaks, kui eraldi tokoferooli kasutades. Suzuki [10] vaatles erinevate antioksidantide mõju rapsiõlile, näidates antioksidant AOA korral kõige väiksemat peroksiidiarvu. Erhan [3] näitas polüalfaolefiini lisamisel taimeõlile selle oksüdatsioonikindluse suurenemist ja külmataluvuse suurenemist.

#### **2.2.4 Rafineerimine**

Rafineerimine on toorõli töötlus, mille käigus eemaldatakse õlist fosfolipiidid, vabad rasvhapped ja pigmendid (joonis 3). Toorõli sisaldab umbes 1,25% fosfolipiide. Fosfolipiidid moodustavad emulsioone, põhjustades töötlemisel probleeme. Fosfolipiidide eemaldamine on vajalik seetõttu, et vältida sette teket ladustamise ajal. Rafineerimine viiakse läbi kohe pärast õli ekstraktsiooni. Esimeses etapis eraldatakse hüdraatuvad fosfolipiidid, mis muudetakse veega mittelahustuvateks ning eemaldatakse tsentrifuugimisega. Järgmises etapis eemaldatakse fosfaadid ja vabad rasvhapped keemilisel reaktsioonil fosforhappe ning naatriumhüdrosiidiga. Pleegitamise eesmärk on eemaldada karotenoidid ja klorofüllid pigmendid, et saavutada rahuldav kvaliteet värvis. Viimases etapis puhutakse veeaur läbi õli, millega eemaldatakse kerglenduval oksüdatsiooniproduktid. Rafineeritud õlil on parem oksüdatsioonikindlus kui toorõlil.



Joonis 3. Toorõli rafineerimine. [15]

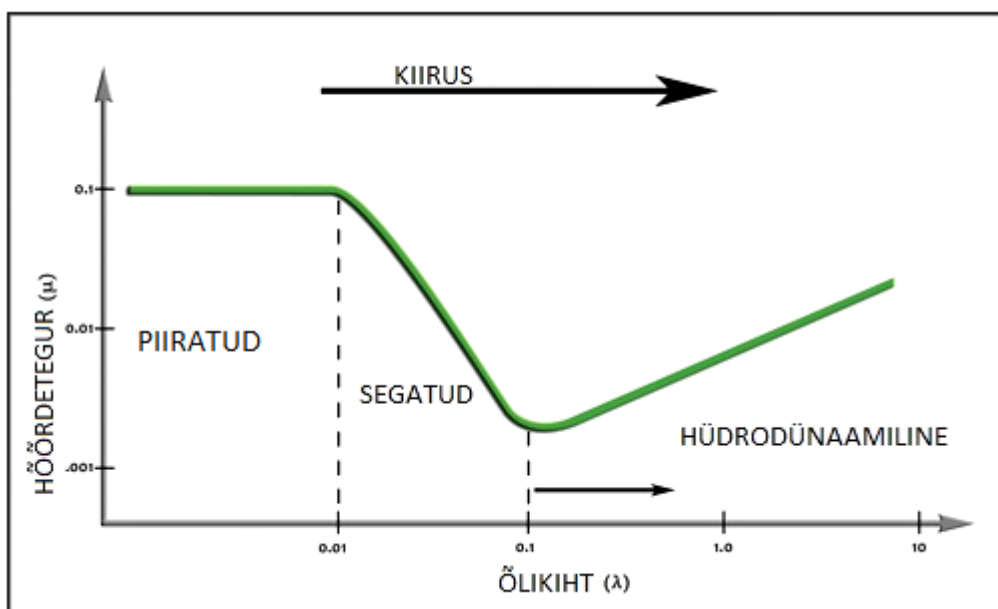
## 2.3 Määrimine

### 2.3.1 Triboloogia

Triboloogia hõlmab hõõrdumise, kulumise ja määrimisega seotud protsesse. Sõna „triboloogia“ pärineb kreeka keelsest sõnast *tribos*, mis tähendab hõõrdumist ja seega tähendab triboloogia teadust hõõrdumisest [16]. Hõõrdumine on jõud kahe interakteeruva pinna vahel, mis takistab nende liikumist üksteise suhtes. Kulumine on hõõrdumisega kaasnev nähtus, kus toimub materjali järk-järguline eraldumine. Määrimise eesmärk on vähendada hõõrdumist kahe pinna vahel ning minimaliseerida kulumist [16].

### 2.3.2 Määrimise liigid

Määrimine aitab vähendada energia tarbimist ja suurendada masinate eluiga, vähendades nende kulumist. Sõltuvalt õlikihist saab õlitamist jagada hüdrodünaamiliseks, piiratud ja segatud määrimiseks (joonis 4).



Joonis 4. Määrimise graafik [17].

Hüdrodünaamilise määrimise (hydrodynamic lubrication) korral on õlikiht paksem kui kõige kõrgem materjali pinnakaredus, mille tulemusena on hõõrduvad pinnad üksteisest täiesti eraldatud. Hõõrdeegur sõltub oluliselt õli viskoossusest, ning samuti on hõõrdumine ja kulumine väiksem kui teiste määrimise tüüpide korral.

Piiratud määrimisel (boundary lubrication) on tavaliselt õlikiht ainult mõne molekulikihi paksune ning selle tõttu õhem kui materjali pinnakaredus. Madalamatel hõõrdumise kiirustel ja suurtel koormustel on õlikiht kokkupuute pinnast välja surutud, mille tõttu on ta väga õhuke. Hõõrdeegur on suur, sest pinnakaredused puutuvad otseselt üksteisega kokku. Hõõrdumisel võib esineda tribokeemilisi reaktsioone. Need on keemilised reaktsioonid metallpindade, lubrikandi või keskkonna vahel. Hõõrdumise ajal otsese kontakti korral pindade karedused puutuvad kokku, mille tõttu tekivad kõrged temperatuurid ja pinnad võivad sulada [16].

Segatud õlitamise (mixed lubrication) korral eksisteerivad koos nii hüdrodünaamiline kui piiratud õlitamine. Näiteks laagrid, mis tavaliselt õlitatakse hüdrodünaamiliselt, läbivad ka töö alustades ja lõpetades piiratud määramise režiimi.

### 2.3.3 Määrimine

Tänapäeval kasutatakse igapäevaselt paljusid erinevaid seadmeid ja masinaid. Need koosnevad intensiivselt liikuvatest osadest, mis vajavad sujuvat funktsioneerimist. Hõõrdeteguri vähendamine parandab masina töö efektiivsust, seejuures kulumise ennetamine pikendab masina eluiga. Lubrikante ehk määrdeaineid saab jagada kolme kategooriasse: õlid, rasvad ja tahked lubrikandid. Õlid on kõige enam kasutuses masinates.

Õlisid saab karakteriseerida mitmete omadustega. Üheks kõige tähtsamaks on viskoossus, seejuures ka viskoossuse sõltuvus temperatuurist. Samuti on oluline õli lenduvus, mis võiks olla madal, ning keemispunkt kõrge. Rakenduste jaoks on oluline õli stabiilsus, mis tugevasti sõltub töötingimustest, temperatuurist, oksüdatiivsetest tingimustest ning vee ligipääsust. Kaks peamist põhjust vananemiseks on oksüdatsioon ja termiline lagunemine. Õlide omadusi saab oluliselt parandada lisanditega [16].

### 2.3.4 Õlide lisandid

- Antioksidandid – aitavad vältida oksüdatsiooni.
- Detergent – koosneb amfiifilsetest molekulidest, mille pikad süsinikahela sabad aitavad lahustada polaarseid molekule toorõlis. Polaarne pea jällegi interakteerub saastega ja moodustab mitselli nende ümber.
- Viskoossuse modifitseerijad – muudavad õli viskoossust, tavaliselt polümeerid.
- Külmataluvuse lisandid – need ei saa vältida kristallisatsiooni, aga saavad muuta kristallide kuju nõeljust paremini pakitavaks ümaraks kristallideks.
- Vahuvastased lisandid – väldivad vahu moodustumist.
- Emulsiooni lõhkujad – ilma nendeta moodustuvad vee-õli emulsioonid. Tavaliselt kasutatakse polüetüleenglükooli.



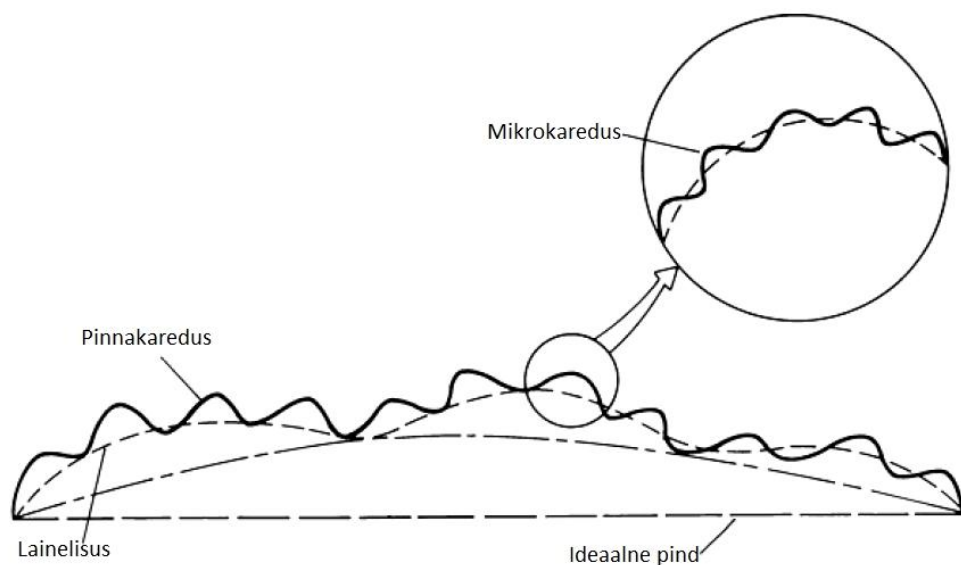
- Hõõrdumise vähendajad – ühendid nagu rasvhapped moodustavad kihte metallipinnale, et vähendada hõõrdumist.
- Kulumise ja ekstreemse surve lisandid – võivad interakteeruda metallipinnale, et vältida metallide otsest kontakti.
- Korrosiooni inhibiitorid – katavad metalli ning sellega isoleerivad metallipinna hapniku ja niiskuse eest [16].

## 2.4 Hõõrdejõud

Keha liikumisel mööda pinda, mõjub talle hõõrdejõud, mis on suunalt vastupidine keha liigutava jõuga. Hõõrdumine esineb kehade kontakteerumisel teiste kehadega ning on seotud kokkupuutuvate pindade konarustega. Hõõrdejõudu saab jagada staatiliseks ja dünaamiliseks. Dünaamiline hõõrdumine on mehaaniline jõud kahe hõõrduva pinna vahel, mis takistab liikumist. Staatiline hõõrdumine tuleb ületada, et alustada liikumist kahe keha vahel [16].

Esimesed süstemaatilised uurimused hõõrdumise kohta tegi Leonardo da Vinci. Ta leidis, et hõõrdumine ei sõltu kontaktpinna suurusest ning raskuse kahekordistamine kordistab ka hõõrdejõu. Samuti ei sõltu hõõrdejõud kehade liikumise kiirusest. Hõõrdejõud arvutatakse valemist:  $F_h = \mu F_L$ , kus  $\mu$  on hõõrdeegur ja  $F_L$  on rõhumisjõud, mis on alati suunatud risti pinnaga. Hõõrdejõud sõltub liikumisel kokkupuutuvate kehade pindade omadustest, harilikult iseloomustatakse seda hõõrdeeguri abil, mis on dimensioonita suurus. Tavaliselt on hõõrdeegur hästi õlitatud pindade korral vahemikus 0.03 – 0.04 ning kuni 0.5 – 0.7 puhaste metallpindade vahel [16].

Hõõrdejõudu mõjutavad materjali omadused ja kontaktpind. Tegelik kontaktpind võrreldes oletatava kontaktpinnaga on alati väiksem, kuna pind ei ole kunagi täielikult sile ja alati eksisteerivad pinnakaredused (joonis 5). Kui kaks keha tuuakse üksteisele lähedale, puutuvad nad alguses kokku ainult pinnakareduste tippudega. Nendes punktides on kõrge rõhk ning temperatuur, mille tõttu tekib pinna deformatsioon. Liikudes, tuleb need jõud ületada, mis on hõõrdejõu adhesiivne komponent [18].



Joonis 5. Ideaalne pind ning tegelik pind pinnakaredusega [18].

Tavaliselt kutsutakse masinaid, mis mõõdavad hõõrdejõudu defineeritud raskuse all tribomeetriteks. Hõõrdeteguri määramiseks libistatakse ühte pinda üle teise kindla raskuse all ning mõõdetakse jõudu, mis kulub ühe pinna tõmbamiseks. Kasutusel on erinevaid tribomeetreid vastavalt rakendusele: *four ball*, *pin-on-disc*, *block on ring* [18]. Kõige tavalisem on *pin-on-disc*, kus mõõdetakse hõõrdejõudu pöörleva plaadi ja teraviku või kuuli vahel. Samuti saab kasutada aatomjõu mikroskoopi, et mõõta nanomeetri skaalas hõõrdejõudu [16].

## 2.5 Kulumine

Kulumine on pinnamaterjali eemaldumine mehaanilise tegevuse tulemusena. Kulumisel esineb erinevaid vorme: adhesiivne, abrasiivne, pindväsitus, erosioon ja fretingkorrosiivne [16]. Adhesiivne kulumine esineb kahe sileda pinna vahel, mis libisevad üle üksteise, kus ühe materjali kulumisejäägid nakkuvad teise materjali külge. Kui üks materjal on kõva ja teine pehme, siis abrasiivse kulumise korral kõva materjali pinnakaredused kulutavad pehmet materjali. Tavaliselt esineb pindväsitus perioodilisel koormamisel suurtel raskustel, kus muutub materjali struktuur, mis lõpuks avaldub pinna lagunemisena. Kahe pinna vahel, mida hõõrutakse tsükliliselt üksteise vastu, esineb fretingkorrosiivne kulumine, kus kulumisjäägid

võivad käituda kui abrasiivid ja suurendada kulumist. Erosioonse kulumise korral kasutatakse enamasti vedelikke, kus on tahked osakesed sees, mis võivad eemaldada pinda [19].

Kulumise mõõtmisel erinevatel materjalidel on oluline mõõta ruumala muutust, mitte kaalukaotust kuna materjalidel on erinev tihedus. Samade materjalide korral on kõige lihtsam mõõta kaalukaotust või dimensioonide muutust näiteks optilise mikroskoobiga [18].

### 3. Eksperimentaalne osa

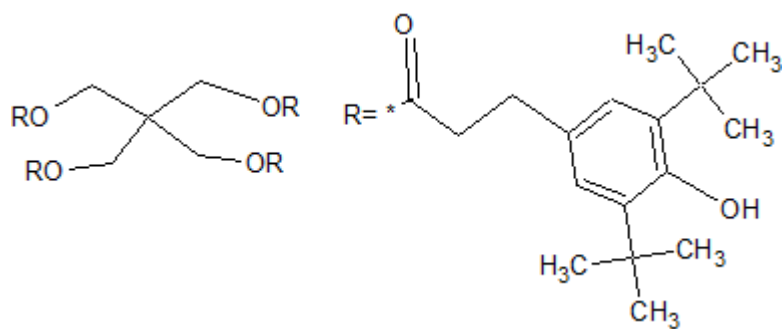
#### 3.1 Kasutatud ained

- Rafineerimata õli: saadud firmast AS Werol Tehased
- Rafineeritud õli: saadud firmast AS Werol Tehased
- Külmpressi õli: saadud firmast Eco Oil
- Kuumpressi õli: saadud firmast Eco Oil
- Polüalfaolefiin nexbase 2004: saadud firmast Neste Oil
- Tärklis: saadud analüütilise keemia laborist

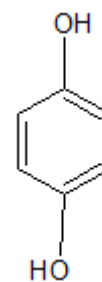
*Tabel 3. Kasutatud ühendid*

Nimi	Molaarmass g/mol	Sulamis- temperatuur °C	Keemis- temperatuur °C	Tihedus g/cm <sup>3</sup>	Päritolu	Viide
Kaaliumjodaat	214	560	-	3,89	Aldrich	[20]
Naatriumtiosulfaat	158	48	-	1,667	Aldrich	[20]
Kaaliumjodiid	166	681	1330	3,123	Reakhim	[20]
Vesinikkloriidhape	36,46	-114,2	-85	1,19	Lach:ner	[21]
Äädikhape	60,02	16	118,1	1,049	Fluka	[20]
Isooktaan	114,14	-107	98	0,692	Fluka	[20]
Tertbutüülhüdokinoon	166,22	127-129	273	1,05	Aldrich	[21]
Hüdokinoon	110,11	172-175	285	1,3	Aldrich	[21]
Askorbiinhape	176,03	191	-	1,65	Aldrich	[20]
pentaerütritool tetrakis 3-(3,5-ditert-butüül-4-hüdoksüfenool) propionaat	1177,63	115-118	-	-	Aldrich	[21]
Butüülhüdoksütolueen	220,18	69-72	265	1,048	Fluka	[20]
Sidrunhape	192,02	153-154	-	1,665	Lach:ner	[20]
(+)- $\alpha$ -Tokoferool	430,38	-	200-220	0,95	Aldrich	[21]
Butüülhüdoksüanisool	180,24	58-60	268	1,059	Aldrich	[21]

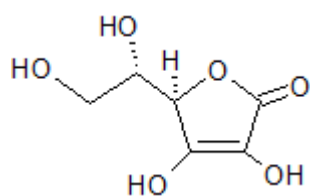
### 3.1.2 Antioksidantide struktuurivalemid



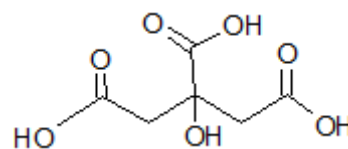
AOA



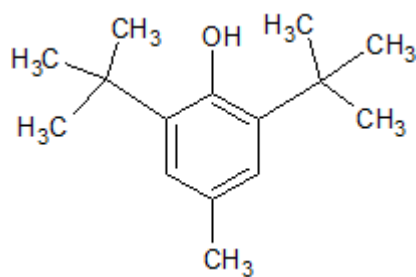
Hüdrokinoon



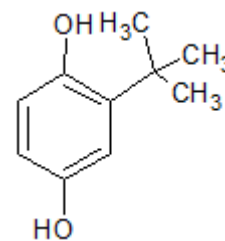
Askorbiinhape



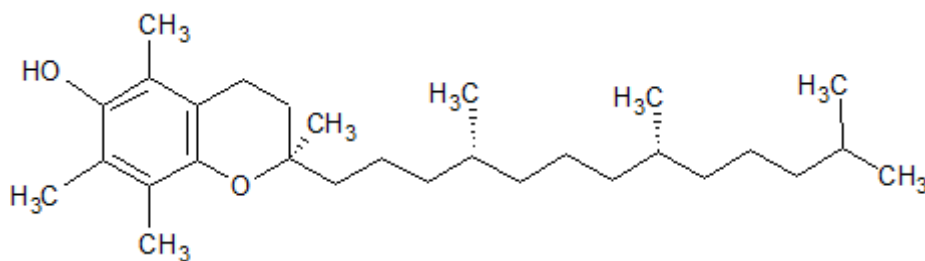
Sidrunhape



BHT



TBHQ



(+)- $\alpha$ -Tokoferool

## 3.2 Peroksiidiarvu määramine

Kasutatud aparatuur:

- Kaal CAS ME-410
- Magnetsegaja IKA R RH basic 2 koos PTFE-ga kaetud magnetsegaja pulgaga

Peroksiidiarvu määramise eeskiri jodomeetrilisel meetodil:

Põhiaine lahuse valmistamiseks kaaluti 0,18 g  $\text{KIO}_3$ , mis viidi kvantitatiivselt üle 1000 ml mõõtekolbi ning täideti märgini destilleeritud veega.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  lahuse valmistamiseks lahustati 0,1 M fiksanaal 1000 ml destilleeritud vees. Saadud lahusest võeti mõõtsilindriga 12,5 ml, mis viidi üle 250 ml mõõtkolbi ning täideti destilleeritud veega märgini. Kuna  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  lahuse stabiilsus on piiratud ja sõltub lahuses olevast vaba  $\text{CO}_2$  sisaldusest ning pH-st, tuleb enne analüüsi määrata titrandi täpne kontsentratsioon põhiaine lahuse abil. Selleks täideti bürett  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  lahusega, võeti pipetiga 10 ml põhiaine lahust, 50 ml destilleeritud vett, 5 ml 4 M HCl ja 0,5 ml küllastunud KI lahust (28 g KI 20 ml vees) ning viidi 250 ml-sse Erlenmeyeri kolbi. Joodi eraldumise tõttu muutus lahus oranžiks, tiitriti kuni lahus muutus õlgkollaseks ning lisati 0,5 ml tärklise lahust (1 g tärklist 100 ml vees), mis muutis lahuse tumesiniseks. Tiitriti seni kuni lahus muutus läbipaistvaks ning fikseeriti titrandi kulu. Titrandi kontsentratsioon arvutati järgmise valemiga:

$$C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} [\text{mol/dm}^3] = 6 * C_{\text{KIO}_3} [\text{mol/dm}^3] * \frac{V_{\text{KIO}_3} [\text{cm}^3]}{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} [\text{cm}^3]}$$

kus  $C_{\text{KIO}_3}$  on kaaliumjodaadi lahuse kontsentratsioon,  $V_{\text{KIO}_2}$  on tiitrimiseks kasutatud kaaliumjodaadi lahuse ruumala ja  $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$  on kulunud titrandi ruumala.

Peroksiidiarv määrati erinevatel õlidel: rafineeritud, rafineerimata, külmpressi ja kuumpressi õlidel. Oksüdatsiooni kiirendamiseks kasutati kuumutamist. Keeduklaasi kaaluti 8 grammi õli, mida segati magnetsegajal õhu juurdepääsul 100 °C juures 24 tundi. Pärast kuumutamist jahutati õli ning kaaluti Erlenmeyeri kolbi 2 grammi õli, mis lahustati 20 ml jää-äädikhape/isooktaani (3:2) seguga. Proovile lisati 0,2 ml küllastatud KI lahust ning suleti kolb umbes 60 sekundiks, samal ajal magnetsegajal segades. Seejärel lisati 12 ml destilleeritud vett. Hapniku eemaldamiseks juhiti kolbi kogu tiitrimise vältel argooni. Proov

tiitriti  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  lahusega kuni helekollase värvuseni ning seejärel lisati 0,4 ml tärklielahust. Tekkis violetne värvus, mida tiitriti seni kuni tekkinud violetne värvus oli kadunud 30 sekundiks. Proovi analüüsiti kolm korda.

Peroksiidiarvude põhjal jätkati edasisi katseid rafineerimata õliga. Katsetati erinevate antioksüdantide mõju õlile. Kasutati järgmisi antioksüdante ja nende segusid: BHT (butüülhüdrosütolueen), AOA (pentaerütritool tetrakis 3-(3,5-di-tert-butüül-4-hüdrosüfenool)propionaat), TBHQ (tertbutüülhüdrokinoon), BHA (butüülhüdrosüanisool), VE (tokoferool), HQ (hüdrokinoon), VC (askorbiinhape) ja SH (sidrunhape). Mõnele proovile lisati ka PAO (polüalfaolefiin), mis on baasõli ja kirjanduse järgi parandab rapsiõli omadusi [10]. Valmistati segud vastavalt tabelile 4. Saadud segusid kuumutati avatud keeduklaasis magnetsegajal pidevalt segades 100 °C juures 24 tundi ning määrati peroksiidiarv vastavalt eespool kirjeldatud eeskirjale. Segu 1% TBHQ+0,1 %VC+ 0,1% SH+10% PAO kuumutati avatuna keeduklassis 100 °C juures kuus päeva, määraates peroksiidiarvu esimesel, kolmandal ja kuuendal päeval.

*Tabel 4. Valmistatud antioksüdantide segud rafineerimata õliga.*

0,5% BHT
0,5% AOA
0,5% TBHQ
1% BHA
1% AOA
1% TBHQ
1% BHT
1% VE
1% HQ
0,5% TBHQ+0,1% VC+0,1% SH
0,5% AOA+0,1% VC+0,1% SH
0,5% BHT+0,1% VC+0,1% SH
1% TBHQ+0,1% VC+0,1% SH
0,5% TBHQ+0,5% AOA+0,1% VC+0,1% SH
0,5% AOA+0,1% VC+0,1% SH+10% PAO
0,5% BHT+0,1% VC+0,1% SH+10% PAO
0,5% TBHQ+0,1% VC+0,1% SH+10% PAO
1% TBHQ+ 0,1% VC+0,1% SH+10% PAO
0,25% TBHQ+0,25% AOA+0,1% VC+0,1% SH+10% PAO

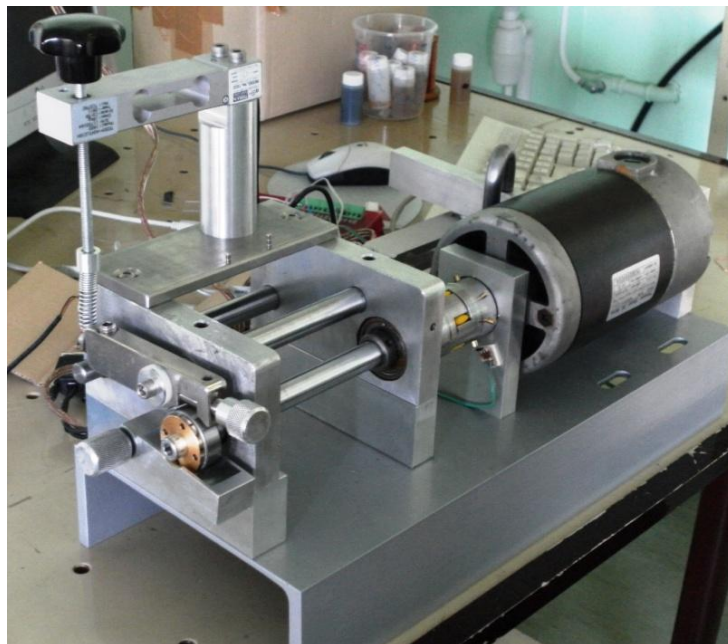
### 3.3 Triboloogiliste omaduste määramine

Kasutatud aparatuur:

- Anton-Paar reomeeter MCR 101
- Tribomeeter (Joonis 6.)
- Optiline mikroskoop Olympus BX51, ECK 20U

Triboloogilisi omadusi uuriti viiel erineval antioksidandi segul, mis olid kõige oksüdatsioonikindlamad, seejuures kasutades erinevaid antioksidante. Võrdluseks võeti modifitseerimata õli, Raisio õli ja mineraalne saeketiõli. Määrati õlide viskoossused -20 °C, 20 °C, 40 °C ja 100 °C juures, hoides neid antud temperatuuril 5 minutit.

Tribomeetrit kasutati õlide hõõrdetegurite ja kulumise määramiseks. Kasutati karastatud terasest väikeseid silindreid, mida kulutati suurema kettaga, mis asus õlivannis. Õli lisati 3 ml. Masinal on kaks jõusensorit, üks mõõdab jõudu millega surutakse ja teine mõõdab jõudu millega tõmmatakse. Kõikide õlide korral mõõdeti esialgu hõõrdetegurit 4-kilogrammise raskuse all tund aega. Kolme õli korral (modifitseerimata, Raisio ja 0,5% AOA+0,1% VC +0,1% SH õlil) mõõdeti veel hõõrdetegurit 2- ja 6- kilogrammise raskuse all tund aega, ning samuti 4-kilogrammise raskusega kaks tundi. Ketta pöörete arvust arvutati kulutamise teepikkus. Saadavast infost vormistati graafikud „hõõrdeteguri sõltuvus teepikkusest“. Silindrile tekkinud kulumisjälge uuriti ja mõõdeti optilise mikroskoobiga.



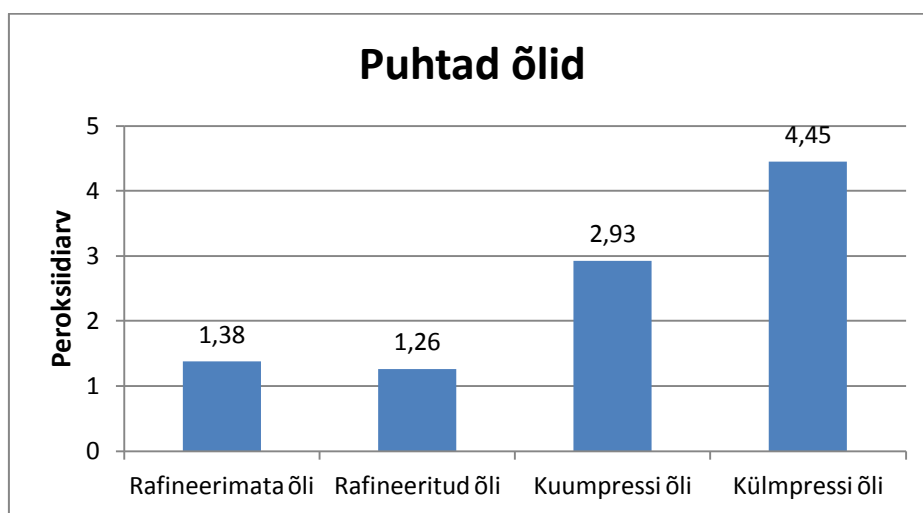
*Joonis 6. Tribomeeter.*



## 4. Katsetulemuste analüüs

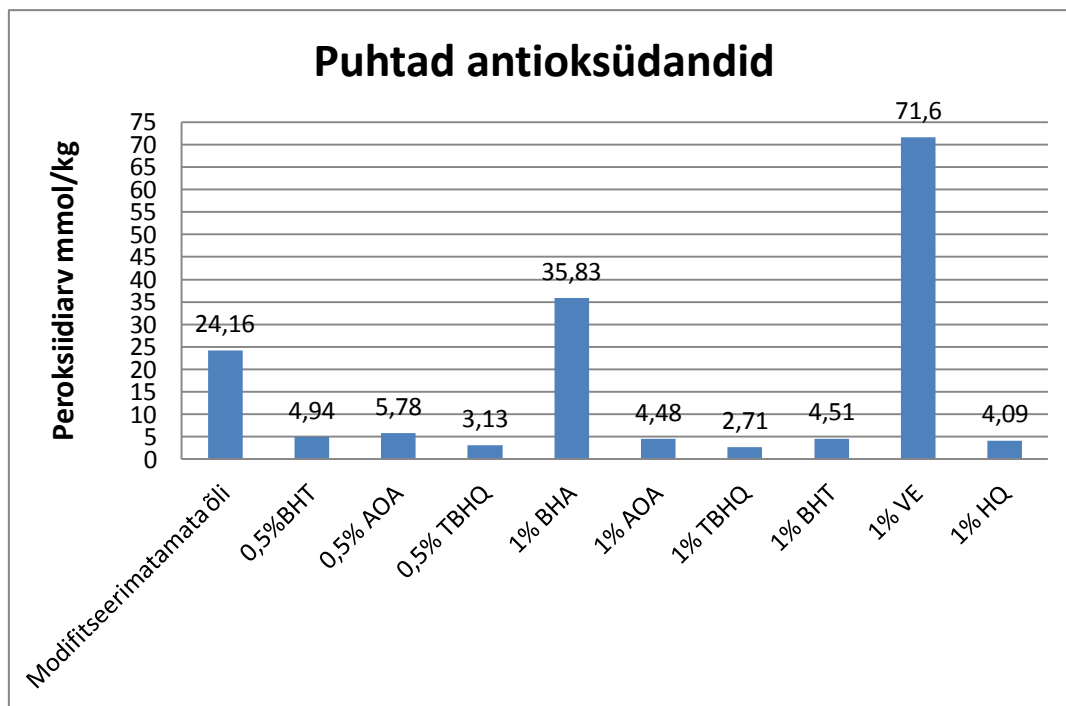
### 4.1 Peroksiidiarv

Peroksiidiarv määrati puhastel õlidel, et välja selgitada kõige stabiilsem õli (joonis 7). Kuna külmpressi- ja kuumpressi-õlide korral oli peroksiidiarv kõige kõrgem ning nad olid valmistatud puhastamata seemnetest, siis jäeti nad kõrvale. Rafineerimata õli valiti katseteks sobivaks kuna selle peroksiidiarv ei erine oluliselt rafineeritud õlist, kuid hind on soodsam.



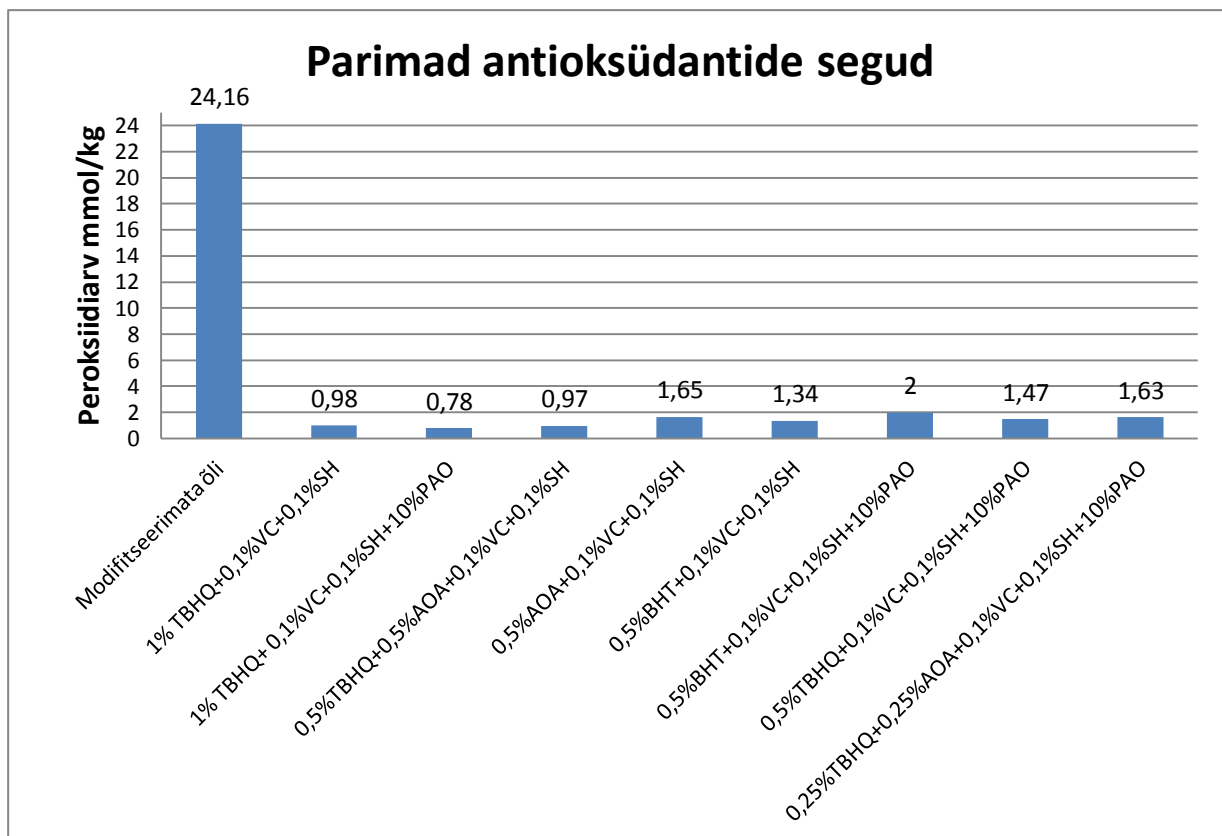
*Joonis 7. Puhaste õlide peroksiidiarv*

Peroksiidiarv näitab aktiivse hapniku sisaldust õlis, mis suureneb oksüdatsiooniprotsessiga. Selleks, et oksüdatsiooniprotsessi kiirendada võib kasutada UV-kiirgust, kuumutamist ja hapniku juurdepääsu. Proovide kuumutamise eesmärk hapniku juurdepääsuga oligi mõeldud oksüdatsiooniprotsessi kiirendamiseks. Kuna tiitrimise lõpp-punkti on raske määrata, siis sellest tulenevalt on antud meetodi määramatus lõpp-punkti määramise ebatäpsus ja see muudab ülejäänud veaallikad tühiseks. Peroksiidiarvu määramise veaks võib hinnata 5%. Uuriti erinevate puhaste antioksidantide mõju rafineerimata õlile, mille tulemused on näidatud joonisel 8. Kahe antioksidandi korral (BHA ja VE) oli peroksiidiarv modifitseerimata õlist suurem, muutes õli vähem oksüdatsioonikindlamaks. Antud tulemused olid üllatavad, kuna kirjanduses [14,22] on neid antioksidante edukalt kasutatud.



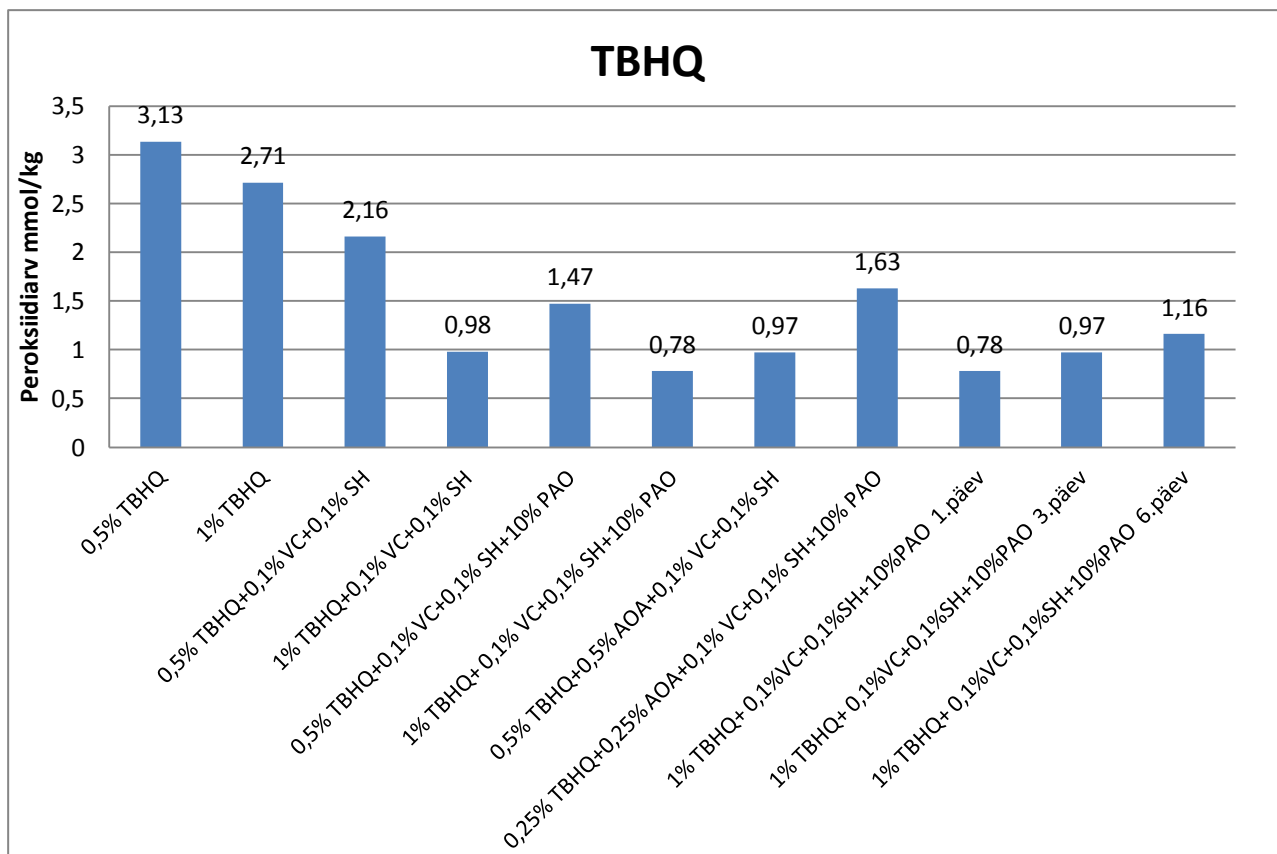
*Joonis 8. Puhaste antioksidantide mõju õli peroksiidiarvule.*

Teiste antioksidantide korral on näha rohkem kui 5 kordset peroksiidiarvu vähenemist võrreldes puhta õliga. Antioksidante lisati 0,5% ja 1% ja leiti, et 1% antioksidandi lisamisel on oksüdatsioonikindlus parem, kuigi see erinevus on suhteliselt väike. Siit järeldub, et antioksidantide efektiivsus kasvab kontsentratsiooniga vaid teatud kontsentratsiooni väärtuseni. Joonisel 9 on näidatud erinevate antioksidantide segude peroksiidiarvud. Kui võrrelda joonisel 8 ja joonisel 9 olevaid peroksiidiarve, kus ühel juhul on puhtad antioksidandid ja teisel juhul segud, siis on näha, et segude korral on madalamad peroksiidiarvud. Antioksidant TBHQ mõju õli peroksiidiarvule on näidatud joonisel 10. Puhtale antioksidant TBHQ-le on lisatud sidrunhapet (SH) ja askorbiinhapet (VC). Nagu sissejuhatavas osas juba mainitud jagunevad antioksidandid kaheks: reaktsiooniahelat katkestavad (TBHQ) ja peroksiidi lagundavad (VC) ained. Samuti kasutatakse metallidega kompleksühendeid moodustavaid ained (SH). Antud segude mõtteks oli kasutada kõiki kolme tüüpi antioksidante, et nad täiendaksid üksteist. TBHQ eesmärgiks on reaktsiooniahelat katkestada, moodustades vabade radikaalidega hüdroperoksiide. Kuna hüdroperoksiidid võivad edasi laguneda kasutati askorbiinhapet, mis lagundab hüdroperoksiide, moodustades nendega stabiilseid ühendeid. Sidrunhape seob metallioone, mis võivad katalüüsida oksüdatsiooniprotsessi.



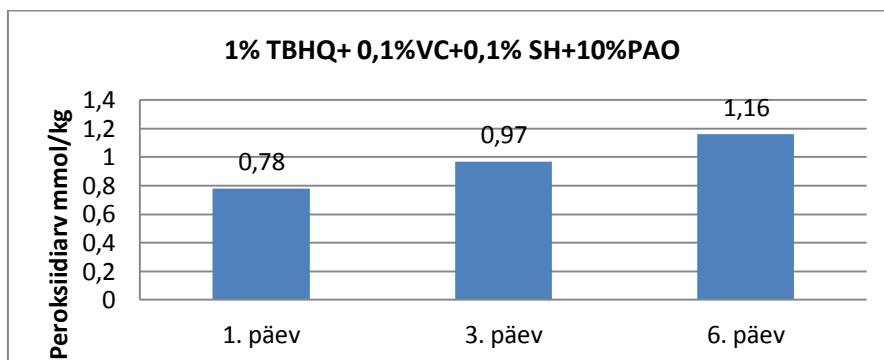
*Joonis 9. Antioksidantide peroksiidiarvud.*

Jooniselt 10 on näha, et 1% TBHQ korral on peroksiidiarv umbes 2,7 ja 1% TBHQ+0,1% VC+0,1% SH korral on see 1. Sellest tulenevalt võib väita, et kolme erineva antioksidandi kasutamine on efektiivsem kui ühe antioksidandi kasutamine. Sama efekti vaadeldi ka antioksidantide AOA ja BHT korral, kus erinevus oli peaaegu kolmekordne. Polüalfaolefiini (PAO) kasutatakse mootoriõlide valmistamisel. Kirjanduses on kasutatud kuni 20% PAO lisandina taimeõlis, muutes õli veelgi oksüdatsioonikindlamaks [3]. Joonisel 10 on näha, et TBHQ segudele lisati 10% polüalfaolefiini, mis vähendas umbes 30% nende peroksiidiarvu.



Joonis 10. Antioksidant TBHQ mõju õli peroksiidiarvule.

Peroksiidiarve mõõdeti peale 24 tundi kuumutamist 100 °C juures, mis aga ei ole piisav hindamaks õli stabiilsust. Selle paremaks jälgimiseks valiti välja kõige madalama peroksiidiarvuga segu, milleks osutus 1% TBHQ+0,1% VC+0,1% SH+10% PAO ning hinnati peroksiidiarvu kuue päeva jooksul. Jooniselt 11 paistab mõningane peroksiidiarvu tõus aja jooksul, aga kui pöörata tähelepanu peroksiidiarvu skaalale, siis see muutus on kuni 30 % kuue päevaga. Siit järeldub, et õli on ajas piisavalt stabiilne.



Joonis 11. Antioksidantide segu mõju peroksiidiarvule kuue päeva jooksul.

## 4.2 Viskoossus

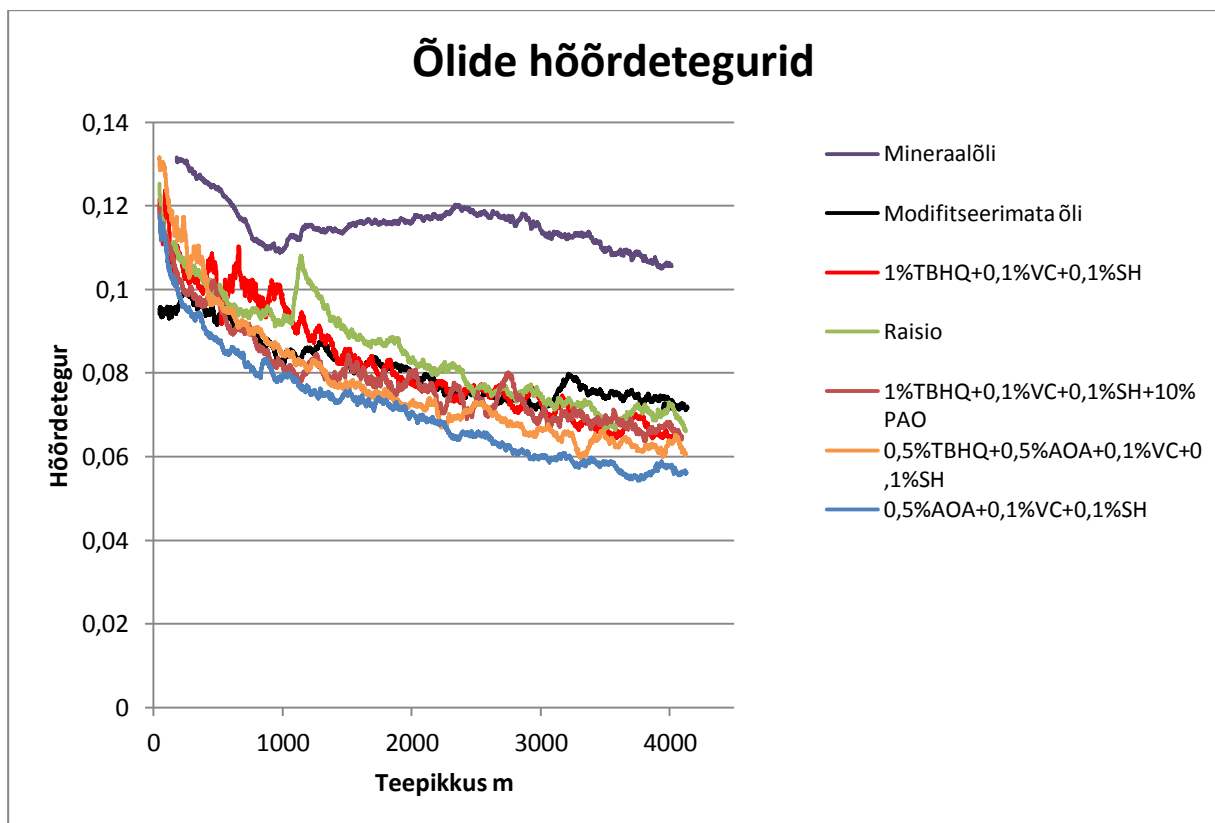
Viskoosimeetriga määrati erinevate proovide dünaamiline viskoossus, hindamaks nende käitumist erinevatel temperatuuridel. Tööstuslike rakenduste jaoks mõeldud õlidele kasutatakse ISO VG standardeid [23]. Kuna antud standardites kasutatakse kinemaatilist viskoossust, tuli määrata õlide tihedus. Ostetud mineraalne saeketiõli on ISO VG 90, mis näitab antud õli viskoossust 40 °C juures. ISO VG 90 puhul on see  $90 \pm 10$  cSt. Viskoossuse määramise katsete tulemuste tabelis 5 leiti mineraal saeketiõli viskoossuseks 82 cSt, mis vastab antud standardile. Raisio bioõli korral on viskoossus 56 cSt ja teiste proovide korral poole väiksem oletades, et Raisio bioõli on juba valmistoode, kuhu on lisatud erinevaid viskoossuse modifitseerijaid. Kui hinnata erinevate õlide külmataluvust, siis mineraalõli korral on kõige kõrgem viskoossus -20 °C juures, mis teeb selle kasutamise raskemaks. Rapsiõlisisid on võimalik edukalt kasutada -20 °C juures. Antioksidantide lisamine rapsiõlile muutis õli veidi viskoossemaks. Polüalfaolefiini lisamine proovile 1% TBHQ+0,1% VC+0,1% SH vähendas õli viskoossust umbes 20%, muutes teda veelgi külmataluvamaks.

*Tabel 5. Proovide viskoossused.*

Proov	Viskoossus Pa*s				Tihedus g/cm <sup>3</sup>	Viskoossus mm <sup>2</sup> /s
	-20 °C	20 °C	40 °C	100 °C		40 °C
1%TBHQ+0,1%VC+0,1%SH	1,361	0,075	0,035	0,010	0,978	35,6
1%TBHQ+0,1%VC+0,1%SH+10%PAO	1,064	0,060	0,026	0,009	0,973	26,3
0,5%TBHQ+0,5%AOA+0,1%VC+0,1%SH	1,306	0,072	0,032	0,009	1,003	31,6
0,5%AOA+0,1%VC+0,1%SH	1,204	0,074	0,035	0,010	0,988	35,4
0,5%BHT+0,1%VC+0,1%SH	1,042	0,066	0,028	0,008	0,974	29,2
Rafineerimata õli	1,021	0,063	0,028	0,008	0,963	29,2
Raisio bioõli	2,098	0,147	0,057	0,013	1,010	56,2
Mineraal saeketiõli	10,932	0,151	0,076	0,009	0,924	82,0

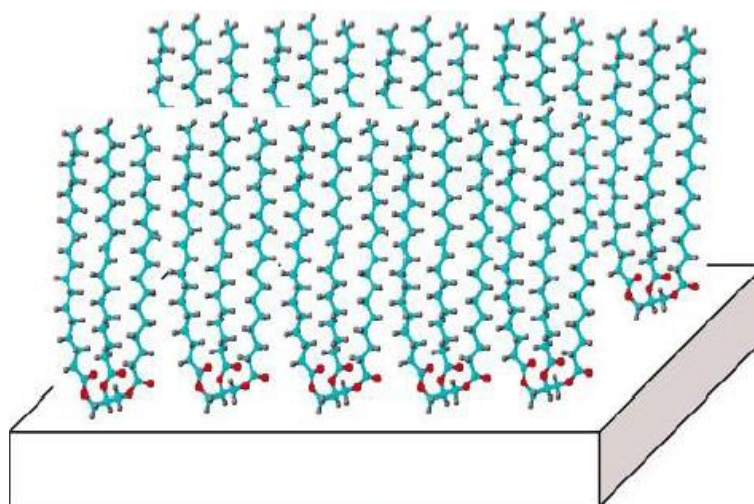
### 4.3 Triboloogilised omadused

Joonisel 12 on näidatud erinevate õlide hõõrdeteguri sõltuvus teepikkusest 4-kilogrammise raskuse korral. Esialgne kõrge hõõrdetegur ja selle kiire langus on tingitud punkt kontaktist. Kuna alguses ei ole veel silindril tekkinud kulumisjälge, siis kogu raskus on suunatud ühte punkti. Samuti on alguses piiratud õlitamise režiim, mille korral on õlikiht õhuke ning metallpinnad saavad üksteise vastu hõõrduda. Mõõdeti ka silindril olevat temperatuuri muutust katse käigus. Kui katset alustades oli see 25 °C, siis esimese 15 minuti jooksul tõusis see 40 °C-ni, mis samamoodi põhjustab hõõrdeteguri vähenemise, kuna viskoossus väheneb. Jooniselt on näha ka, et rapsiõlide korral on hõõrdetegur mõnevõrra madalam kui on seda mineraalõli korral. Mineraalõlil oli viskoossus 40 °C juures poole suurem kui oli seda rapsiõlide korral. Mida viskoossem on õli, seda raskem on kahte pinda üksteise suhtes liigutada ja seda suurem on ka hõõrdetegur. Läbi viidud eksperimentides ei täheldatud antioksüdantide mõju hõõrdetegurile. Lisas 1 on eraldi välja toodud 4-kilogrammise koormusega graafikud.



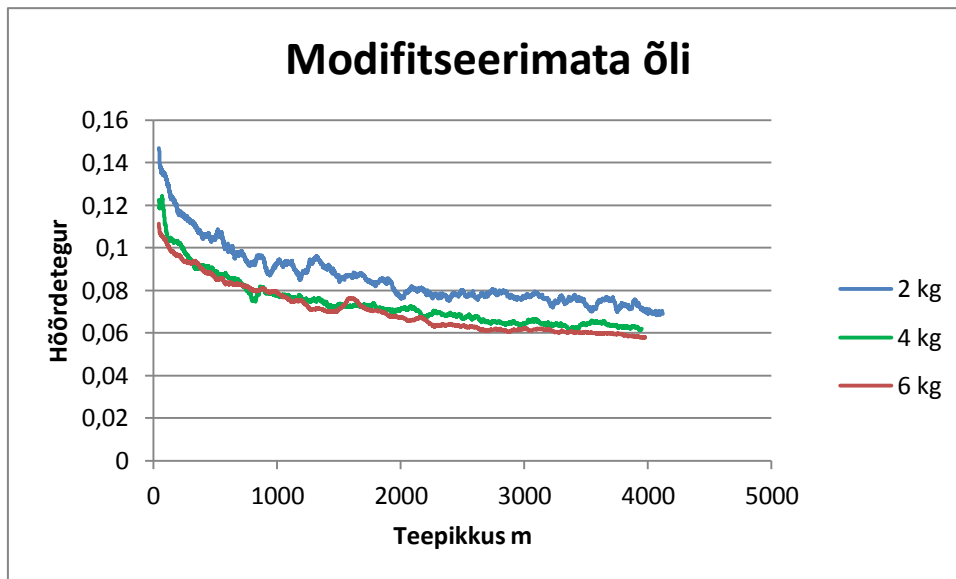
Joonis 12. Õlide hõõrdetegurit sõltuvus teepikkusest.

Rapsiõli on amfifiilne, omades hüdrofoobset ahelat ja hüdrofiilset pead. Kõrge punkttemperatuuri ja -rõhu tõttu võivad toimuda erinevad triboloogiast tingitud protsessid. Rapsiõli triglütseriidi hüdrofiilne pea adsorbeerub kulunud metalli pinnale nagu on näidatud joonisel 13. Tänu sellele tekib metallipinnale kaitsev kiht, vähendades sellega hõõrdumist, mis selgub ka jooniselt 12. Mida suurem on pind, seda ulatuslikum õlikiht saab tekkida, vähendades sellega hõõrdetegurit.



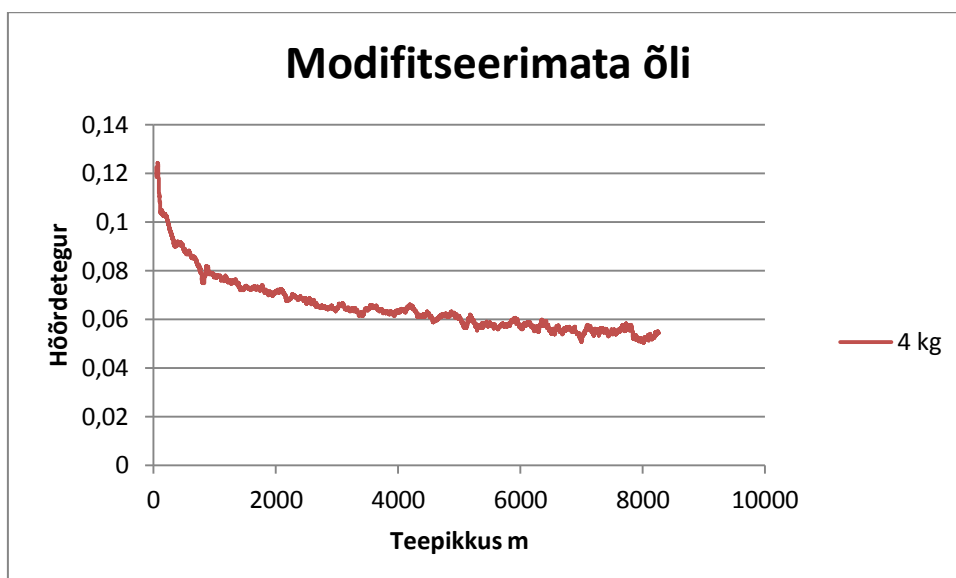
*Joonis 13. Taimeõli adsorptsioon metallipinnale [24].*

Modifitseerimata, Raiso ja 0,5%AOA+0,1%VC+0,1%SH õli korral uuriti ka koormuse mõju hõõrdetegurile. Joonisel 14 on näidatud modifitseerimata õli hõõrdeteguri sõltuvus koormusest. Teiste õlide korral oli see sõltuvus sarnane ja vastavad joonised on toodud lisas 2. Graafikult selgub, et koormuse tõstmisel hõõrdetegur väheneb. Kuna koormuse tõstmisega suureneb kulumisejälj, siis on raskusel suurem pind, millele toetuda ja samamoodi mahub ka rohkem õli kahe pinna vahele, eraldades neid veelgi rohkem.



Joonis 14. Modifitseerimata õli hõõrdeteguri sõltuvus koormusest.

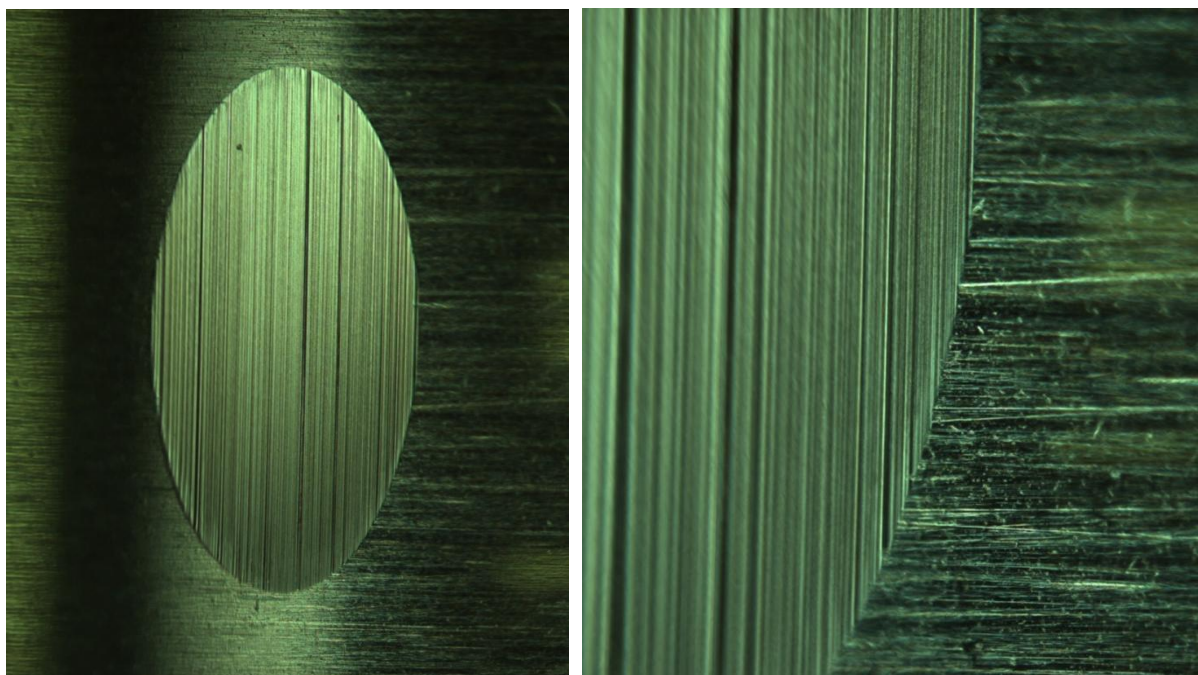
Joonisel 15 on modifitseerimata õli hõõrdeteguri sõltuvus teepikkusest 4-kilogrammise koormuse all. Teepikkust suurendati poole võrra, et uurida, kas hõõrdetegur on oma miinimumi saavutanud. Graafikult selgub, et hõõrdetegur siiski natuke väheneb, kuid tundub, et on jõudnud oma miinimumi. 4000 m peal oli kulumisejälje pindala  $10,04 \text{ mm}^2$ , aga 8000 m peal on see  $11,22 \text{ mm}^2$ , kinnitades fakti, et hõõrdetegur enam oluliselt ei vähene, kuna kulumine ei suurene. Selle tõttu ei teki suuremat pinda kuhu saaks õlikiht moodustuda.



Joonis 15. Modifitseerimata õli hõõrdeteguri sõltuvus teepikkusest.



Optilise mikroskoobiga uuriti kulumisjälgesid. Joonisel 15 on näidatud modifitseerimata õli korral tekkinud kulumisjäljed. Teiste õlide korral on pildid sarnased ja mõned neist on näidatud lisas 3. Näha on, et on tekkinud nn. vaod, mis on hõõrdumise tulemusena eraldunud materjali osakeste poolt tekitatud, sest osakesed käituvad kui abrasiivid.



*Joonis 15. Modifitseerimata õli kulumisjälje pilt 5x (vasakul) ja 20x (paremal) suurendusega.*

Piltidelt mõõdeti ka kulumisjälje pikkus ja laius ning arvutati ellipsi valemi järgi pindala ( $S=\pi ab$ , kus  $a$  on ellipsi poolpikkus ja  $b$  poollaius). Tulemused on esitatud tabelis 6. On näha, et 4-kilogrammise koormuse korral on kulumisjälje pindalad erinevate õlide puhul sarnased. Ainult mineraalõli korral oli see mõneti väiksem, ilmselt selle tõttu, et sinna on lisatud kulumisevastaseid lisandeid. Kolme õli korral, millel mõõdeti hõõrdetegurit ka 2-, 4- ja 6-kilogrammise koormuse all, selgub, et koormuse suurendamine suurendab ka kulumist. See tõestab ka eelpool mainitud asjaolu, et koormuse suurenedes kulumisepind suureneb ja raskus saab ühtlasemalt jaotuda, vähendades niimoodi hõõrdetegurit.

*Tabel 6. Õlide kulumisjälgede pindalad.*

<b>Proov</b>	<b>mm<sup>2</sup></b>
1%TBHQ+0,1%VC+0,1%SH	9,62
1%TBHQ+0,1%VC+0,1%SH+10%PAO	9,82
0,5%TBHQ+0,5%AOA+0,1%VC+0,1%SH	9,74
0,5%BHT+0,1%VC+0,1%SH	9,33
Mineraal saeketiõli	8,96
Modifitseerimata õli 2 kg	6,57
Modifitseerimata õli 4 kg	10,04
Modifitseerimata õli 6 kg	11,17
0,5%AOA+0,1%VC+0,1%SH 2 kg	6,75
0,5%AOA+0,1%VC+0,1%SH 4 kg	9,28
0,5%AOA+0,1%VC+0,1%SH 6 kg	11,40
Raisio õli 2 kg	7,14
Raisio õli 4 kg	10,13
Raisio õli 6 kg	11,73

## 5. Kokkuvõte

Käesoleva töö eesmärgiks oli:

- uurida rapsiõli sobivust lubrikandiks;
- analüüsida erinevate antioksidantide mõju rapsiõli oksüdatsioonile;
- uurida erinevate antioksidantide kombinatsioonide efektiivsust;
- määrata õlide triboloogilised omadused.

Katsetati erinevate antioksidantide ja nende segude mõju rapsiõlile, määraes õlide peroksiidiarvu jodomeetrilise tiitrimisega. Oksüdatsiooniprotsessi kiirendati temperatuuri ja hapniku mõjul. Tribomeetriga määrati oksüdatsioonikindlamate õlide hõõrdetegurid erinevatel koormustel. Optilise mikroskoobiga analüüsiti ja mõõdeti kulumisjälgesid. Samuti määrati õlide viskoossused erinevatel temperatuuridel.

Katsetulemuste alusel näidati, et

- oksüdatsioonikindlust on võimalik edukalt tõsta kõigest 1% antioksidandi lisamisel;
- erinevate antioksidantide segude kasutamine on efektiivsem, kui üksiku antioksidandid kasutamine;
- parimaks antioksidandi seguks osutus 1%TBHQ+0,1%VC+0,1%SH+10%PAO;
- oksüdatsioonikindlus püsib ajas stabiilne;
- rapsiõlidel olid umbes poole väiksemad viskoossused võrreldes mineraalõliga;
- rapsiõli on kasutatav laias temperatuurivahemikus, ka – 20 ° juures;
- rapsiõlide hõõrdetegurid on madalamad, kui on seda mineraalõlide korral;
- rapsiõlidel ja mineraalõlil olid sarnased kulumisejäljed.
- rapsiõli on sobiv kandidaat lubrikandiks.

## 6. Summary

### Rape oil oxidation stability and tribological properties

Triinu Taaber

The aim of this work was:

- to investigate the suitability of rape oil for lubrication;
- to analyze the effect of different antioxidants on stability of the rape oil oxidation;
- to research the efficiency of different combinations of antioxidants;
- to explore the tribological properties of oils.

The effect of different antioxidants and their combinations to the rape oil was investigated by analyzing the peroxide number values with iodometric titration. The process of oxidation was speeded up by increasing the temperature and exposing the oil to air oxygen. The friction coefficients of oils were measured at different weights with tribometer. Wear was analyzed and measured with an optical microscope. Viscosities at different temperatures were measured.

Conclusions:

- only 1 % of antioxidant significantly increases the oxidation resistance of the rape oil;
- it is more effective to use mixtures of antioxidants than pure antioxidants;
- the most effective mixture of antioxidants was 1%TBHQ+0,1%VC+0,1%SH+10%PAO;
- the stability of oil mixed with antioxidants is lasting in time;
- rape oils have lower viscosities than mineral oils;
- rapeseed oil is usable in wide temperature range, even at – 20 °C;
- the coefficients of friction are lower for rape oils than for mineral oils;
- the wear of rape oils and mineral oils are similar;
- rape oil is a good candidate for lubricant.

## 7. Tänuavaldused

Abi eest käesoleva töö teostamisel soovib autor tänada oma juhendajaid Kaija Põhako-Eskot, Kristjan Saali ja Uno Mäeorgu.

Autori tänu kuulub ka Margo Plaadole, kes teostas triboloogilisi mõõtmisi.

Samuti kuulub autori tänu ka Pekka Mononenile ja Robert Matias Mononenile.

Suur tänu Rünno Lõhmusele abi ja nõu eest.

Autor soovib ka tänada Eesti Nanotehnoloogiate Arenduskeskust.

## Kasutatud kirjandus:

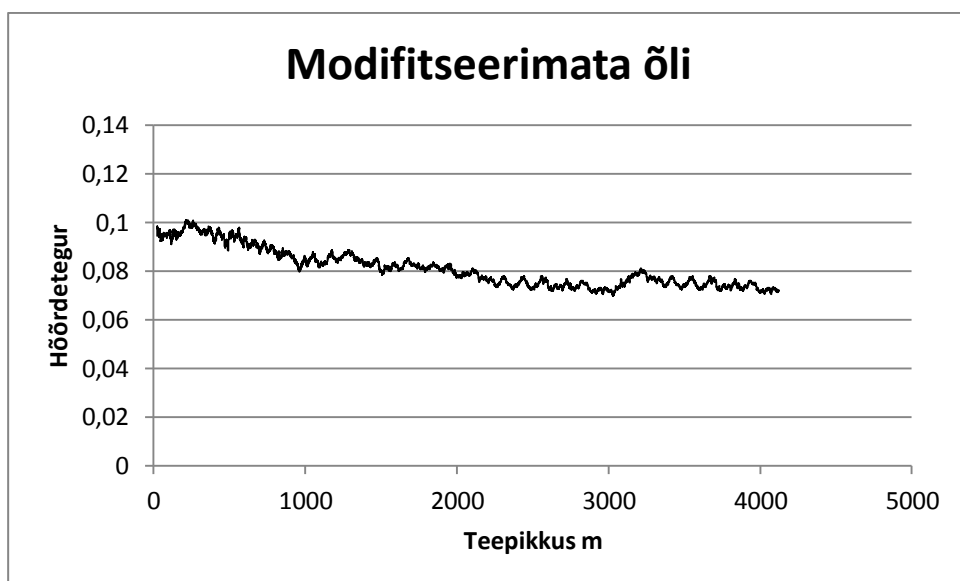
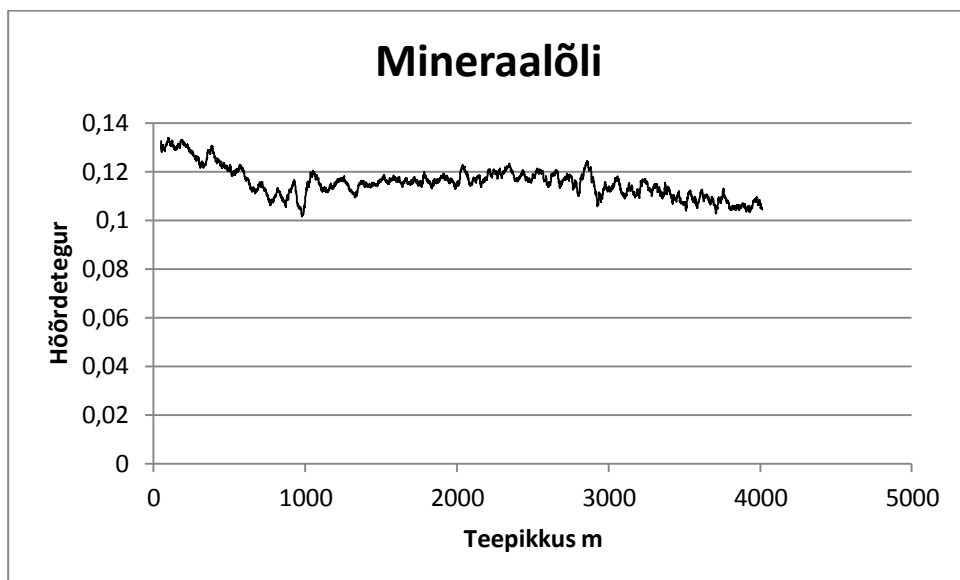
---

1. Salimon, J.; Salih, N.; Yousif, E. Biolubricants: Raw materials, chemical modifications and environmental benefits, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2010**, 112, 519 - 530.
2. Nagendramma, P.; Kaul, S. Development of ecofriendly/biodegradable lubricants: An overview, *Renew Sustain Energy Rev*, **2012**, 16, (1), 764 - 774.
3. Erhan, S.Z.; Sharma, B.K.; Perez, J.M. Oxidation and low temperature stability of vegetable oil-based lubricants, *Ind. Crops Prod.* **2006**, 24, 292 - 299.
4. Merrill, L.I.; Pike, O.A.; Ogden, L.V. Oxidative stability of conventional and high-oleic vegetable oil with added antioxidants, *J. Am. Oil. Chem. Soc.* **2008**, 85, 771 - 776.
5. Gunstone, F.D. *Rapeseed oil and canola oil – Processing, properties and uses*, Blackwell Publishing, 2004, pp 1 -222.
6. Devlin, C.C., *Lubricant composition for biodiesel fuel engine applications*, patent 20080182768, 2008.
7. Fox, N.J.; Stachowiak, G.W. Vegetable oil-based lubricants – A review of oxidation, *Tribol. Int.* **2007**, 40, 1035 - 1046.
8. Crowe, T.D.; White, P.J. Adaptation of the AOCS official method for measuring hydroperoxides from small-scale oil samples, *JAACS*, **2001**, 78, (12), 1267 – 1269.
9. Ivo Leito, Praktikumijuhend, Tartu, 2011.
10. Suzuki, A.; Ulfiati, R.; Masuko, M. Evaluation of antioxidants in rapeseed oils for railway application, *Tribol. Int.*, **2009**, 42, 987 - 994.
11. Denisov, E.T.; Afanasev, I.B. *Oxidation and antioxidants in organic chemistry and biology*, CRC Press, 2005, pp 1 – 981.
12. Fereidoon, S. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Volume 1*, John Wiley & Sons, 2005, pp 431 – 489.
13. Ruger, C.W.; Klinker, E.J.; Hammond, E.G. Abilities of some antioxidants to stabilize soybean oil in industrial use conditions, *JAACS*, **2002**, 79, (7), 733 – 736.
14. Zhixin, X.; Chen, S.; Daheng, M. Effect of tocopherol on antioxygenic properties of green lubricating oil, *Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci. Ed.* **2008**, 23, (3), 289 – 292.
15. Olt, J.; Sõõro, T.; Kütt, A. *Põllumajandusettevõttes taimeõli tootmine ja omatarbeks kasutamine mootokütusena kombineeritult kvaliteetse loomasööda tootmisega*, aruanne, **2008**, 1 -99.

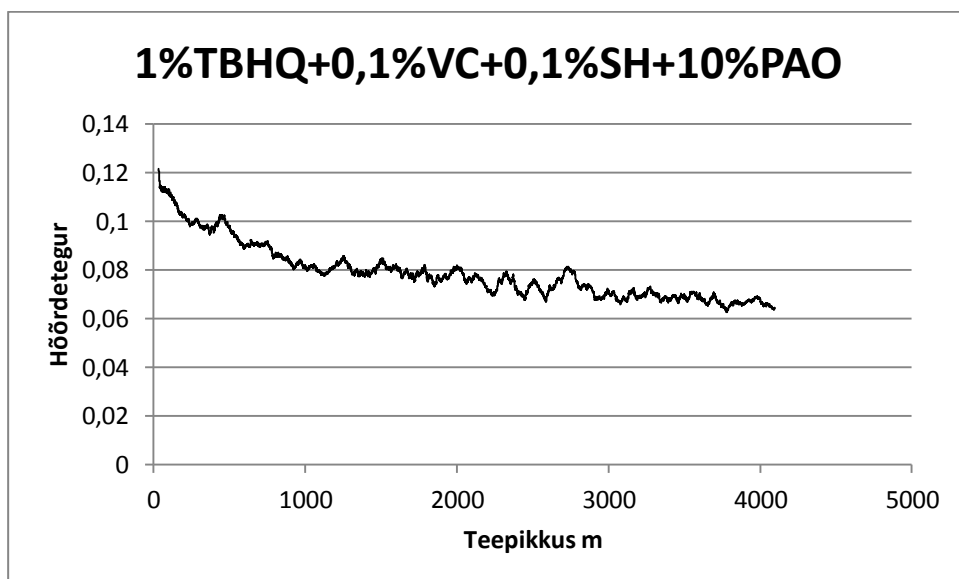
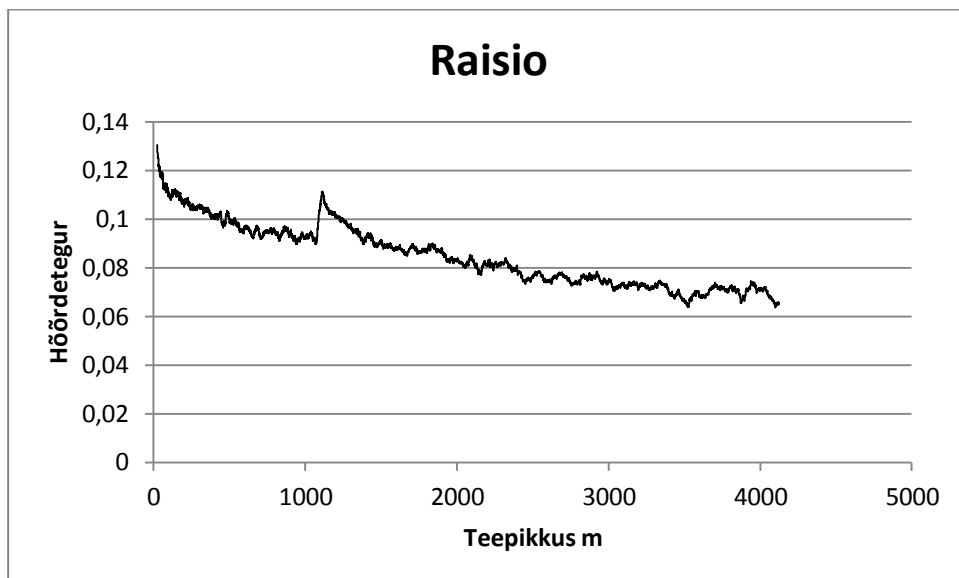
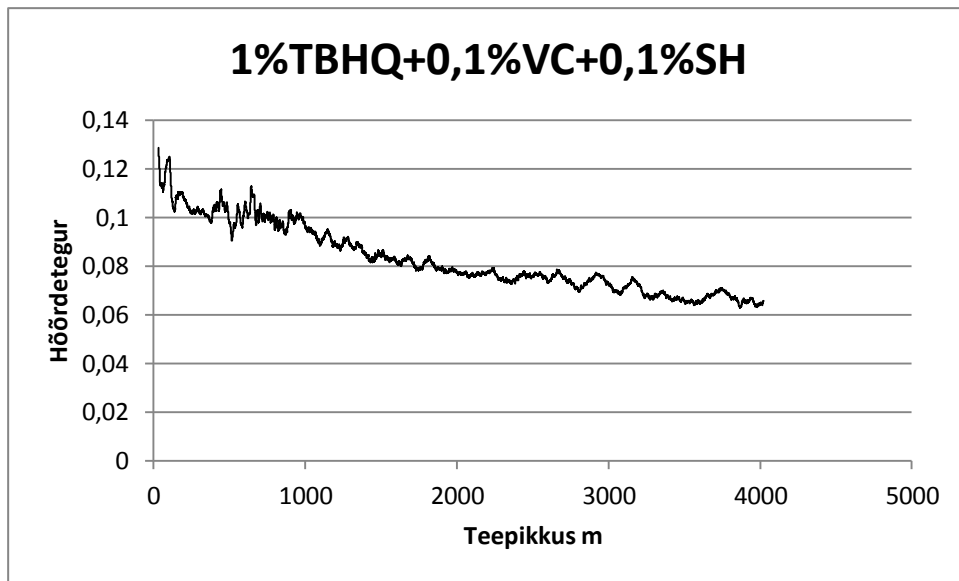
- 
16. Butt, H-J.; Graf, K.; Kappl, M. *Physics and chemistry of interfaces*, Wiley – VCH, 2006, pp 1 - 386.
17. Galary, J.T. *Synthetic gear lubricants go green*;  
<http://www.gearsolutions.com/article/detail/5973/synthetic-gear-lubricants-go-green> viimati alla laetud 08.03.2012.
18. Blau, P.J. *ASM Handbook Volume 18: Friction, Lubrication, and Wear Technology*, ASM International, 1992, pp 1 - 1879.
19. Shackelford, J.F. *Introduction to Materials Science for Engineers*, Seventh Edition, Pearson Education, 2009, pp 1 - 600.
20. <http://www.chemspider.com/> viimati alla laetud 04.04.2012.
21. <http://www.sigmaldrich.com> viimati alla laetud 02.04.2012.
22. Mittelbach, M.; Schober, S. The influence of antioxidants on the oxidation stability of biodiesel, *JAOCs*, **2003**, 80, (8), 817 – 823.
23. <http://www.tribology-abc.com/abc/viscosity.htm> viimati alla laetud 13.04.2012.
- 24 Adhvaryu, A.; Biresaw, G.; Sharma, B.K.; Erhan, S.Z. Friction behavior of some seed oils: Biobased lubricant applications, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, 45, 3735 - 3740.

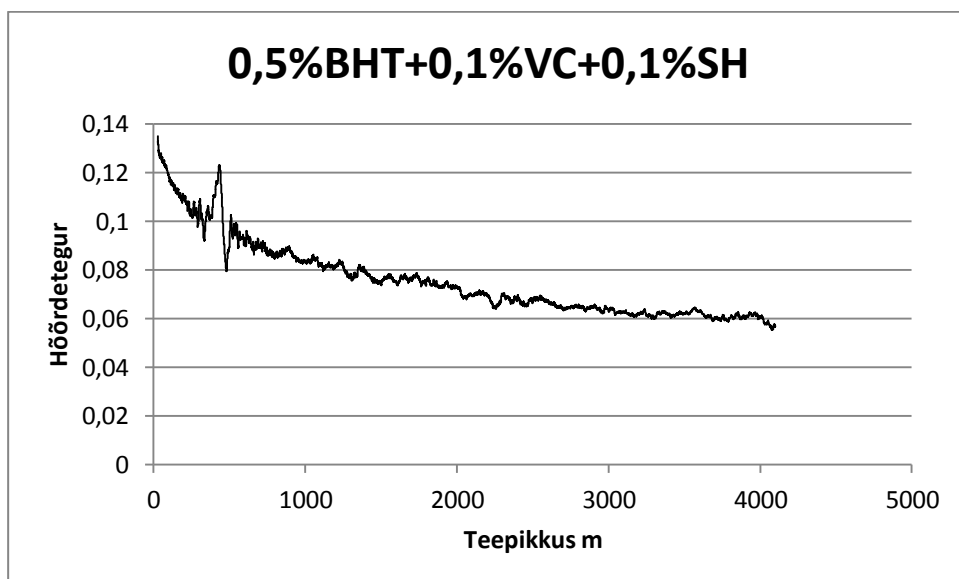
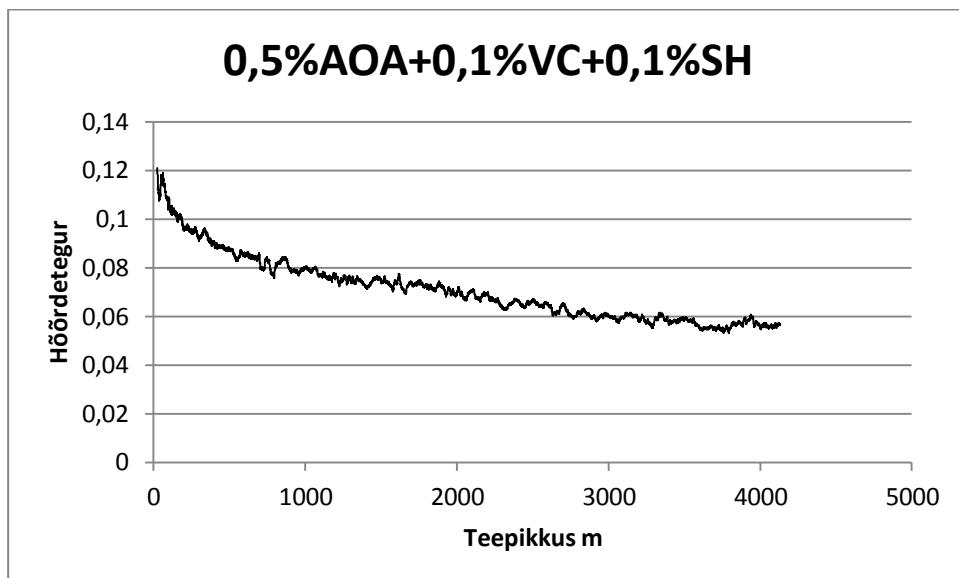
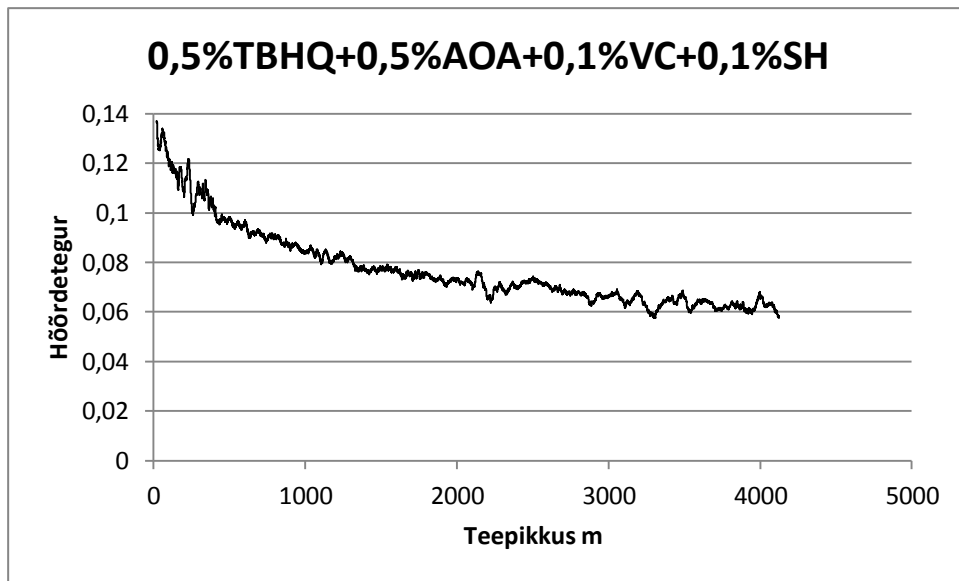
# LISAD

## Lisa 1.

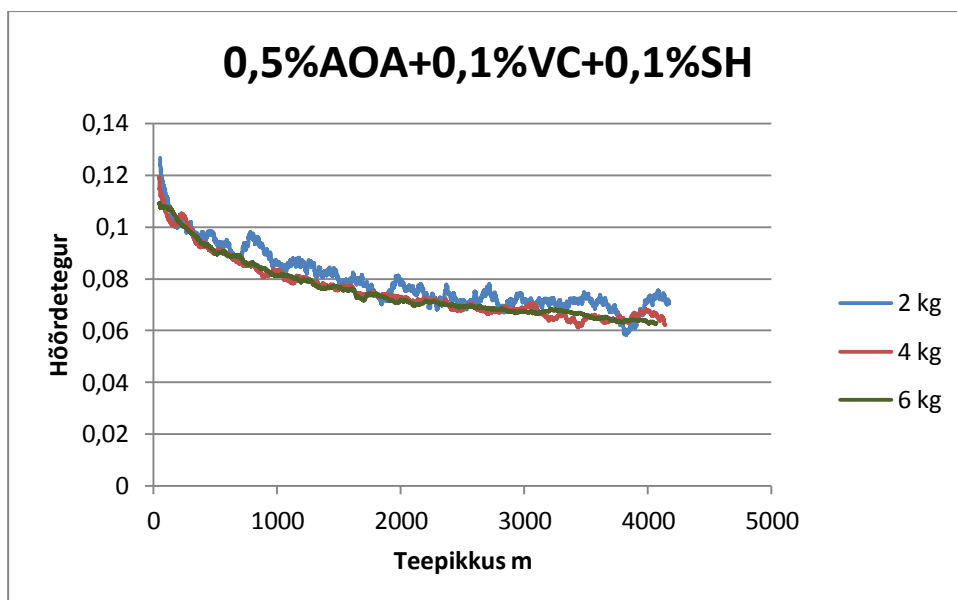
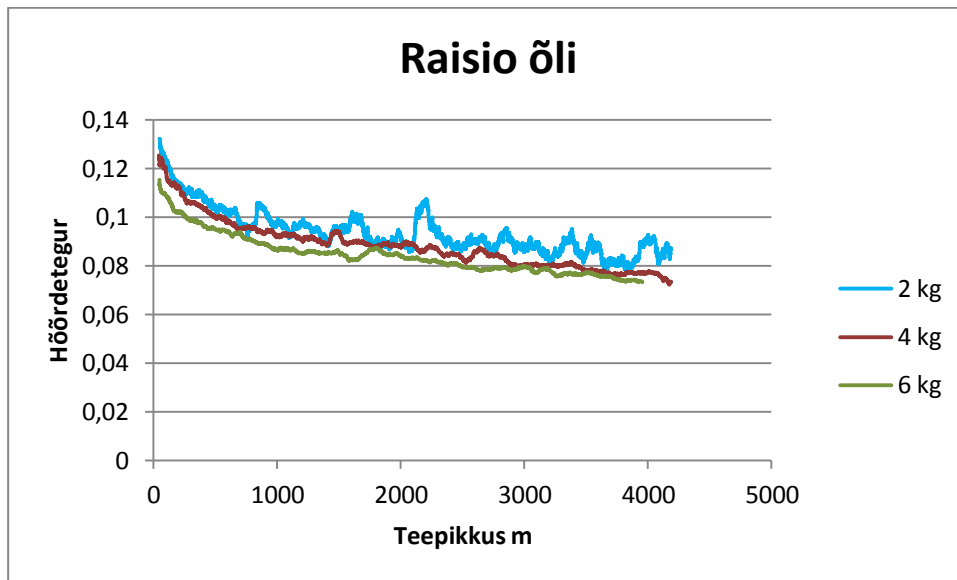






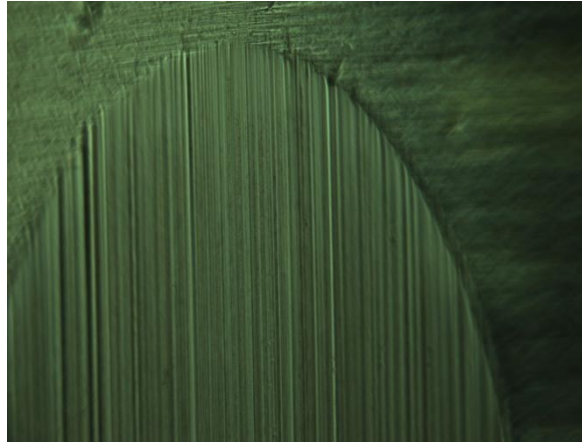
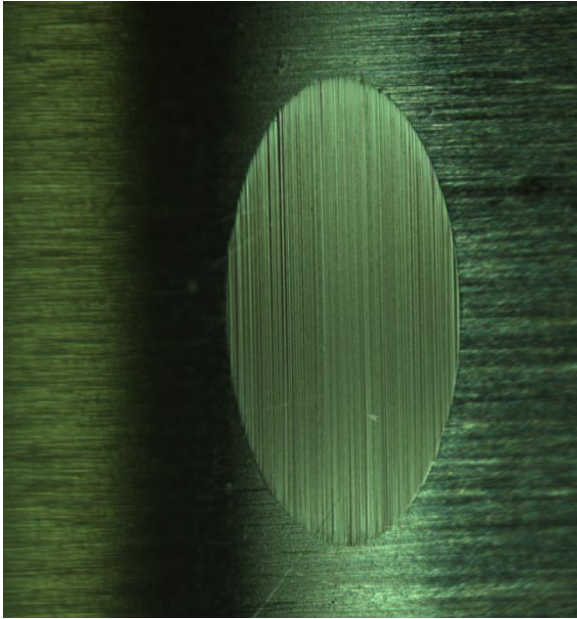


## Lisa 2.



### Lisa 3

- 0,5%AOA+0,1%VC+0,1%SH



- 0,5%BHT+0,1%VC+0,1%SH

